

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2023. № 12

Том 89

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается 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 на первое полугодие 2024 года при подписке через редакцию (с доставкой)

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

**Обращаем Ваше внимание, что цены на журнал меняются каждые полгода!
При подписке на год цена на второе полугодие не изменится!**

Для оформления подписки через Издательство направьте заявку по электронной почте zavlabor@imet.ac.ru, указав реквизиты Вашей организации, контактный номер 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 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

№ 12 2023
Том 89

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

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 19.12.2023
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.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Коршунов Д. А., Кондакова И. В., Сиденко Е. А., Середа Е. Е., Золотухина Н. Ю.** Хроматографическое определение монойодацетата в липидных наноструктурах 5
- Додонов С. В., Дзюба А. А., Лабусов В. А.** Исследование влияния потока аргона, вводимого в дуговой разряд, при атомно-эмиссионном спектральном анализе порошковых проб способом просыпки-вдувания 3
- Рузметов У. У., Жумаева Э. Ш., Орзикулов Б. Т., Сманова З. А.** Сорбционно-атомно-абсорбционное определение железа в водах 22
- Бебешко Г. И., Омелянюк Г. Г., Самойлова О. В., Усов А. И.** Оценка надежности судебно-экспертной методики идентификационного исследования автомобильных бензинов с использованием газожидкостной хроматографии 31

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Костишин В. Г., Шакирзянов Р. И., Исаев И. М., Савченко Е. С., Скибо Б. М.** Анализ электромагнитных свойств композитов 2000НН/2000НМ с сегнетоэлектрическими и полимерными матрицами 44
- Капустин Р. Д., Уваров В. И., Кириллов А. О., Копытский В. О.** Исследование структуры нанопористых керамических материалов на основе иттрия 53

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Плотников А. С., Завойчинская Э. Б.** Об особенностях идентификации неоднородного поля остаточных напряжений на основе метода сверления отверстий и обработки данных цифровой спекл-интерферометрии 60
- Абашев О. В., Смагин Е. И., Яшутин А. Г.** Определение сдвиговых характеристик полимерных композиционных материалов 74
- Белоусов И. С., Беспалов В. А.** Экспериментальное определение вязкости межслойного разрушения композитного материала 81

Указатель статей (по разделам) за 2023 г. 88

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

КОТООСОВ 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

№ 12 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 19.12.2023
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

- Korshunov D. A., Kondakova I. V., Sidenko E. A., Sereda E. E., Zolotukhina N. Yu.** Chromatographic determination of iodoacetate in lipid nanostructures 5
- Dodonov S. V., Dzyuba A. A., Labusov V. A.** Studying the effect of the argon flow introduced into the arc discharge in the atomic-emission spectrometry of powdered samples using the spillage-injection method 13
- Ruzmetov U. U., Jumaeva E. S., Orziqulov B. T., Smanova Z. A.** Determination of iron in water by flame atomic absorption spectrometry with sorption preconcentration 22
- Bebeshko G. I., Omel'yanyuk G. G., Samoilova O. V., Usov A. I.** Assessing the reliability of the forensic technique for the identification study of motor gasoline using gas-liquid chromatography 32

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., Isaev I. M., Savchenko E. S., Skibo B. M.** Analysis of the electromagnetic properties of 2000NN/2000NM composites with ferroelectric and polymer matrices 44
- Kapustin R. D., Uvarov V. I., Kirillov A. O., Koputsky V. O.** Study of the structure of yttrium-based nanoporous ceramic materials 53

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Plotnikov A. S., Zavoychinskaya E. B.** On the features of inhomogeneous residual stress identification using the digital speckle interferometry and the hole-drilling method 60
- Abashev O. V., Smagin E. I., Yashutin A. G.** Determination of the shear characteristics of polymer composite materials 74
- Belousov I. S., Bepalov V. A.** Experimental determination of the interlayer fracture toughness of a composite material 81

- Article index for 2023 88

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/10.26896/1028-6861-2023-89-12-5-12>ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОЙОДАЦЕТАТА
В ЛИПИДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ© Дмитрий Афанасьевич Коршунов^{1*}, Ирина Викторовна Кондакова¹,
Евгения Александровна Сиденко¹, Елена Евгеньевна Середа^{1,2},
Наталья Юрьевна Золотухина³¹ Научно-исследовательский институт онкологии Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН, 634009, Россия, г. Томск, Кооперативный пер., д. 5; *e-mail: ieved@ya.ru² Сибирский государственный медицинский университет, 634050, Россия, г. Томск, Московский тракт, д. 2.³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 30.

*Статья поступила 1 марта 2023 г. Поступила после доработки 10 сентября 2023 г.
Принята к публикации 21 сентября 2023 г.*

Для уменьшения системной токсичности и улучшения фармакокинетики противоопухолевых препаратов часто используют их липосомальную форму. Монойодацетат натрия (МЙА) — ингибитор гликолиза — противоопухолевый препарат, находящийся на стадии клинических испытаний. МЙА инкапсулировали в липосомы (липосомальная эмульсия содержала 1,2-дипальмитоил-глицеро-3-фосфохолин (ДПФХ) и холестерин (Хол) в молярном соотношении 9:0,8) методом экструзии: в зависимости от условий диаметр полученных липосом составил 100 или 400 нм. Полученные липосомы очищали от невключенного МЙА путем диализа в течение 3 ч. Для определения МЙА, содержащегося непосредственно в липосомах, необходимо сначала отделить липосомы от межлипосомальной жидкости, которая также содержит невключенный МЙА. Для этой цели использовали сорбцию липосом на активированном угле. Затем необходимо разрушить оболочку липосом: из исследованных агентов (ПАВ, бензалкония хлорид, апротонные растворители) наиболее эффективным для этой цели оказался диоксан. Разработана методика определения МЙА в липосомальной форме в диапазоне 31,3 мкг/мл – 7,9 мг/мл с пределом обнаружения 5,6 мкг/мл, обеспечивающая разделение МЙА, холестерина и фосфолипидов, с использованием метода хроматографии гидрофильного взаимодействия со спектрофотометрическим детектированием на длине волны $\lambda = 260$ нм. В качестве подвижной фазы использовали раствор ацетонитрила в воде в объемном соотношении 50:50 с добавлением модификаторов — уксусной кислоты (60 ммоль/л) и формиата аммония (30 ммоль/л), неподвижная фаза — аминопропилсиликагель. Установлено, что независимо от диаметра доза МЙА в 1 мл липосом составила 0,20 – 0,23 мг. Для использования в дальнейших исследованиях выбраны липосомы диаметром 400 нм, более мягкие условия получения которых обеспечивают меньшие степень окисления липидов и потери МЙА.

Ключевые слова: ингибиторы гликолиза; монойодацетат; определение; липосомы; ВЭЖХ.

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF IODOACETATE
IN LIPID NANOSTRUCTURES© Dmitry A. Korshunov,^{1*} Irina V. Kondakova,¹ Evgenia A. Sidenko,¹
Elena E. Sereda,^{1,2} Natalia Yu. Zolotukhina³¹ Cancer Research Institute, Tomsk National Research Medical Center, 5, Cooperativny per., Tomsk, 634009, Russia;
*e-mail: ieved@ya.ru² Siberian State Medical University, 2, Moskovsky trakt, Tomsk, 634050, Russia.³ National Research Tomsk Polytechnic University, 30, prosp. Lenina, Tomsk, 634050, Russia.

Received March 1, 2023. Revised September 10, 2023. Accepted September 21, 2023.

A liposomal form of anticancer drugs is often used to improve pharmacokinetics and reduce systemic toxicity of the drugs. The goal of the study is to develop a method for quantitative analysis of a liposomal form

of sodium iodoacetate (IA), glycolysis inhibitor, which exhibits a pronounced antitumor activity. Liposomes were prepared by extrusion at a temperature of 25 – 55°C under argon pressure ranged from 2 to 10 MPa. The obtained liposomes were purified from the non-incorporated component using dialysis. The method of HPLC was used to analyze the inhibitor solution in liposomes. The method of hydrophilic interaction chromatography revealed a high selectivity of iodoacetate with aminopropyl silica gel as a stationary phase. The best option for analysis was to use a spectrophotometric detector. The results of analysis showed that the dose of the inhibitor in 1 ml of liposomes was 0.20 – 0.23 mg regardless of the liposome size. In terms of the weight of an animal, the amount of iodoacetate was 8 – 9 mg/kg. The analysis of liposomes by the developed method showed that the highest yield and a high degree of purification is attained at low temperature (no more than 40°C) and duration of dialysis for about 3 h. For these purposes, the use of liposomes with a diameter of 400 nm turned out to be the best option.

Keywords: glycolysis inhibitors; sodium iodoacetate; determination; liposomes; HPLC.

Введение

Несмотря на активный поиск новых лекарственных средств для лечения рака, все необходимые клинические испытания проходит лишь 5 % исследуемых препаратов. Это связано с тем, что половина новых исследуемых агентов не проходит первый этап клинических испытаний по оценке токсичности и фармакокинетики [1]. Множество потенциальных агентов и некоторые существующие противоопухолевые средства слабо растворимы в воде и плохо проникают через мембраны клеток, поэтому требуется использование нанотехнологий адресной доставки для улучшения фармакокинетики и снижения системной токсичности препаратов. Список потенциальных средств наномедицины для целевой доставки лекарств постоянно растет и расширяется: в основном используют липосомы, мицеллы, наночастицы и конъюгаты полимеров [2].

На сегодняшний день существует множество биоматериалов, используемых при лечении онкологических заболеваний. Липосомы и другие нанобиоматериалы на основе липидов выделяются тем, что они были первой клинически одобренной терапевтической наноплатформой для лечения рака и широко представлены в клинических испытаниях [3 – 7]. Кроме того, было показано, что липосомы улучшают фармакокинетику и биораспределение молекул противоопухолевых препаратов [8].

В настоящее время активно ведутся поиски новых средств против рака, к числу которых относятся препараты, связанные с метаболическим перепрограммированием [9, 10]. Несмотря на то, что опухоли содержат метаболические изменения, воздействие на которые критично для жизнеспособности клеток, до сих пор эта идея не привела к появлению множества антиметаболических агентов с высокой и предсказуемой эффективностью. Ключевой проблемой антиметаболитов, выявленной в испытаниях, является их высокая системная токсичность [11, 12]. Стоит отметить, что на данный момент испытания эффективности и безопасности ингибиторов гликолиза находятся на ранней стадии и сосредото-

ны лишь на оценке их действия в самостоятельной форме, в отличие от активной разработки липидных и иных наноструктур хорошо изученных лекарственных препаратов противоопухолевого ряда [13, 14]. Среди известных ингибиторов гликолиза можно выделить ряд соединений, которые обладают потенциально высокой синергией с липосомами при воздействии на опухоль в силу их индивидуальных свойств [15]. К ним относится ингибитор моноиодацетат, один из потенциальных противоопухолевых агентов [16]. Побочным действием этого препарата является кардиотоксичность, которую можно значительно снизить за счет изменения его биораспределения при использовании его липосомальной формы [17]. Поэтому для исследования противоопухолевой активности моноиодацетата в липосомальной форме необходимо первоначально разработать рабочую и стабильную наноформу и провести определение включенного препарата.

Большинство лекарственных препаратов является многокомпонентными смесями, и для определения в них содержания действующего вещества прежде всего необходимо отделить его от вспомогательных веществ. Кроме того, анализ лекарственных форм подразумевает большой поток проб и рутинность. Исходя из этого для анализа липосомальных лекарственных форм целесообразно использовать метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Среди вариантов ВЭЖХ наибольший интерес представляет хроматография гидрофильного взаимодействия (режим HILIC), которую можно использовать для разделения полярных соединений, слабо удерживаемых в обращенно-фазовой ВЭЖХ, таких как фосфолипиды, из-за гидрофильной «головки» [18]. Целесообразно также применение модифицированного сорбента, например, аминопропилсиликагеля, который за счет наличия $-NH_2$ групп способен удерживать моноиодацетат-анион. В отличие от режима HILIC, определение полярных и основных соединений методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) осложняется необходимостью использования высококонцентрированных водных буферных растворов

даже в случае самых инертных сорбентов, что приводит к искажению формы пиков. Разделение таких соединений методом нормально-фазовой ВЭЖХ (НФ ВЭЖХ) на полярных неподвижных фазах с использованием органических растворителей в качестве элюентов малоэффективно и характеризуется асимметричной формой пиков [19]. Гидрофильная хроматография сочетает в себе применение неподвижных фаз, характерных для НФ ВЭЖХ, и подвижных фаз, используемых в ОФ ВЭЖХ, и представляет собой альтернативу для разделения и определения полярных и заряженных соединений [20].

Необходимо также отметить, что создание липосом требует соблюдения ряда условий, которые необходимо учитывать [21]. Оптимальная температура для инкапсулирования препарата в липосомы лежит в диапазоне 60 – 80 °С, что может оказаться неприемлемым для многих ингибиторов. Температурный режим является одним из ключевых факторов сдерживания в разработке липосомальной лекарственной формы, так как многие потенциальные агенты при указанных температурах легко окисляются. Моноидоацетат является светочувствительным, также возможны его потери при экструзии [22]. Поэтому процесс создания липосом необходимо контролировать: надо найти приемлемые условия, при которых будет возможно инкапсулирование агента с наименьшими потерями. Другим важным моментом является очистка липосомальной формы от невключенного препарата. Все перечисленные задачи можно решить с помощью метода ВЭЖХ, т.е. использование хроматографии гидрофильного взаимодействия может решать сразу несколько ключевых проблем создания липосомальной лекарственной формы моноидоацетата.

Цель работы — разработка методики определения моноидоацетата в липидных наноструктурах и нахождение оптимальных условий получения липосом.

Экспериментальная часть

В исследовании использовали липосомы с различным диаметром. Для получения эмульсии полых липосом использовали 1,2-дипальмитоил-глицеро-3-фосфохолин (ДПФХ) и холестерин (Хол) (Sigma Aldrich, США) в молярном соотношении ДПФХ:Хол = 9:0,8.

Для инкапсулирования в липосомы ингибитор гликолиза моноидоацетат натрия (МИА, Sigma-Aldrich, США) помещали в камеру экструдера, содержащую липосомальную эмульсию. Полученную эмульсию с препаратом фильтровали 12 раз через поликарбонатные фильтры с диаметром пор 100 или 400 нм (Sartorius, Германия) в экструдере при температуре 25 – 55 °С и давлении аргона в диапазоне от 2 до 10 МПа в зависи-

мости от диаметра пор мембран, используемых для экструзии [23]. Полученные липосомы очищали от невключенного компонента с помощью диализной мембраны (ROTH, США). Для определения полученного содержания МИА в липосомах их предварительно разрушали с использованием апротонного растворителя диоксана (suitable for HPLC, Sigma-Aldrich, США).

Для анализа в качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила (УФ-ИК-ВЭЖХ (градиент), ACS, Panreac, Испания) с водой в объемном соотношении 50:50 с добавлением 60 ммоль/л ледяной уксусной кислоты (хч, ГОСТ 61–75, Scharlab, Испания) и 30 ммоль/л формиата аммония ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, США) для контроля кислотности подвижной фазы и стабилизации МИА. При использовании ПАВ Тритон X-100 (Sigma-Aldrich, США) для разрушения липосом объемное соотношение ацетонитрила и воды составляло 80:20 с теми же концентрациями модификаторов подвижной фазы. В качестве неподвижной фазы использовали аминопропил-силикагель на 5-мкм колонке ZorbaxNH2 4,6 × 150 мм (Agilent Technologies, США). МИА определяли с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1260 (Agilent Technologies, США) со спектрофотометрическим детектором на диодной матрице. Количество вводимой пробы составляло 5 мл. По завершении анализа с помощью программного обеспечения Agilent MassHunter определяли площади хроматографических пиков МИА при длине волны $\lambda = 260$ нм, объемная скорость потока составляла 1 мл/мин, температуру термостата колонки устанавливали на уровне 20 °С. Время удерживания МИА составляет порядка 7 мин, холестерина — 1,6 мин, фосфолипидов — 2,5 мин. Время удерживания определяли добавлением стандартных образцов соответствующих компонентов.

Для приготовления подвижной фазы в химический стакан вместимостью 1 л вносили 1,8916 г формиата аммония, прибавляли 500 мл воды, очищенной для ВЭЖХ. Доводили значение pH раствора до 1,5, прибавляя уксусную кислоту (ее примерный объем составлял 3,4 мл). К раствору добавляли 500 мл ацетонитрила и перемешивали. Полученный буферный раствор переносили в емкость для подвижной фазы. Перед проведением анализа элюент дегазировали в ультразвуковой ванне ElmasonicP10H в течение 30 мин.

Для построения градуировочных зависимостей готовили две серии растворов МИА в смеси ацетонитрил:вода = 50:50: 7 растворов в первой серии и 4 — во второй. Массы взятых навесок измеряли с точностью 0,1 мг. Концентрации МИА в растворах первой серии составляли от 0,198 до 7,9 мг/мл, в растворах второй серии — от 0,03125 до 0,25 мг/мл.

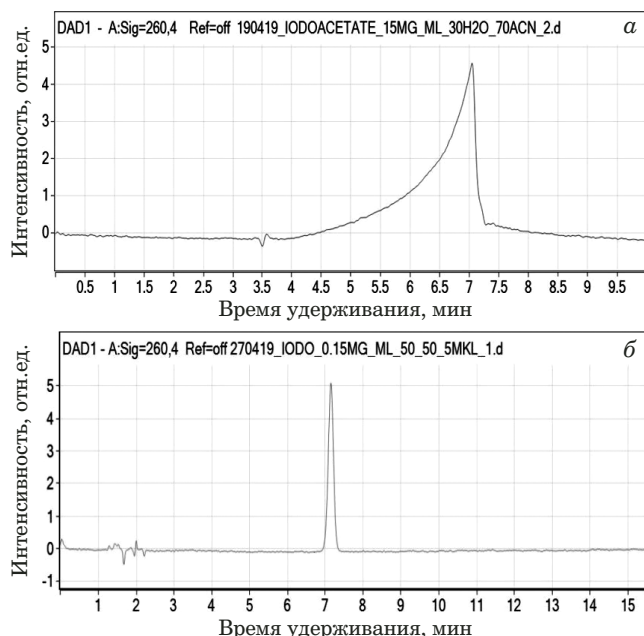


Рис. 1. Хроматограмма раствора МЙА в подвижной фазе ацетонитрил – вода (50:50): *a* — без добавления кислот и солей; *b* — с добавлением уксусной кислоты и формиата аммония

Fig. 1. Chromatogram of IA solution in acetonitrile – water (50:50) mobile phase: *a* — without addition of acids and salts; *b* — with acetic acid and ammonium formate

Липосомы отделяли от межлипосомальной жидкости методом сорбции. В пробирку Эппендорфа помещали 1,5 мл липосом, добавляли к ним 35 мг активированного угля, встряхивали и замораживали на 12 ч. Через 12 ч размораживали содержимое пробирки при комнатной температуре в течение 60 мин до момента его разделения на два слоя. Верхний прозрачный слой содержал межлипосомальную жидкость, осажженный слой был со сгустками липосом, адсорбированных на активированном угле.

Оптимальность выбранных условий анализа оценивали по коэффициенту асимметрии пиков As и разрешению между парами пиков МЙА и компонентов липосом на хроматограмме. Для доказательства пригодности методики анализа также использовали валидационные критерии в соответствии с рекомендациями протоколов по хроматографии для оценки чувствительности, повторяемости, промежуточной прецизионности, правильности и диапазона определяемых содержаний [24 – 26].

Значение коэффициента асимметрии рассчитывали по формуле:

$$As = W_{0,05}/2Ac,$$

где $W_{0,05}$ — ширина пика на уровне 5 % высоты, мин; Ac — длина отрезка, проведенного от перед-

ней части пика до его середины на уровне 5 % высоты, мин.

Коэффициент разрешения между двумя пиками рассчитывали по формуле:

$$RS = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{W_1 + W_2},$$

где t_r — время удерживания для хроматографического пика, мин; W — ширина хроматографического пика у основания, мин.

Коэффициент вариации вычисляли по формуле:

$$CV = \frac{S}{x} \cdot 100 \%,$$

где S — стандартное отклонение; x — среднее значение.

Концентрацию МЙА (мг/мл) рассчитывали по формуле:

$$C_i = \frac{aS_iV_{al}}{V_c},$$

где a — коэффициент пропорциональности градуировочной зависимости; S_i — площадь хроматографического пика компонента, отн.ед.; V_{al} — объем аликвоты пробы при разбавлении на стадии пробоподготовки, мл; V_c — объем мерной колбы, используемой при разбавлении пробы на стадии пробоподготовки, мл.

Обсуждение результатов

МЙА имеет два максимума поглощения в УФ-диапазоне (200 и 260 нм) [27]. Однако длина волны в районе 200 нм неприменима для детектирования, так как соответствует максимуму поглощения ацетонитрила, основного компонента подвижной фазы в режиме НІІС. Хроматограмма раствора МЙА с использованием колонки ZorbaxNH2 и подвижной фазы ацетонитрил: вода (50:50) показана на рис. 1. При добавлении в подвижную фазу уксусной кислоты и формиата аммония для поддержания необходимого уровня кислотности, стабилизирующего МЙА, форма пика МЙА значительно улучшается (см. рис. 1, б).

Поскольку размытие пиков затрудняет количественный анализ, процедура определения должна обеспечивать достаточную хроматографическую эффективность и симметрию для всех хроматографических пиков. Для определения мертвого времени в этих условиях был проанализирован раствор нафталина. Время удерживания нафталина составило 1,5 мин при скорости потока 1 мл/мин. Значение коэффициента разрешения между пиками МЙА и компонентов липосом

с растворителем составило 13,4 ед. при необходимости минимального значения 1,5 ед., что соответствует требованиям пригодности хроматографической системы. Значение фактора асимметрии пика *As*, равное 1,1 при необходимом диапазоне 0,8 – 1,3, также свидетельствует об оптимальности выбранных условий анализа [24 – 26].

Для разработки методики определения МЙА мы зарегистрировали хроматограмму раствора МЙА с добавлением фосфатидилхолина и холестерина (рис. 2).

На рис. 2 первая группа пиков соответствует смеси липидов, пику МЙА соответствует *t_r* ≈ 7 мин.

Диапазоны определяемых содержаний МЙА, инкапсулированного в липосомы, выбирали исходя из его предполагаемой концентрации в лекарственной форме. Метод должен был обеспечивать определение МЙА в широком диапазоне концентраций, так как при оценке содержания препарата в липосомах необходимо также учитывать его содержание в межлипосомальной жидкости и, кроме того, учитывать потери препарата, происходящие в результате нагревания в экстрадуре. Из-за большого разброса концентраций МЙА в липосомах и межлипосомальной жидкости потребовалось построить две градуировочные зависимости для диапазонов концентраций 0,2 – 7,9 мг/мл и 31,3 – 250 мкг/мл: $y = 388,005x$ ($R^2 = 0,99994$) и $y = 343,8946x$ ($R^2 = 0,9996$) соответственно.

Расширение диапазона концентраций для любой из этих градуировочных зависимостей приводит к потере линейности, что свидетельствует о необходимости использовать их обе. В дальнейшем оценка валидности методики показала, что разработанный метод определения МЙА является специфичным в диапазоне концентраций от 0,7 до 7,0 мг/мл, обеспечивает повторяемость, промежуточную прецизионность и



Рис. 2. Хроматограмма раствора фосфатидилхолина, холестерина и моноиодацетата

Fig. 2. Chromatogram of a solution of phosphatidylcholine, cholesterol and iodoacetate

чувствительность на достаточном уровне (табл. 1) [24 – 26].

При выборе условий подготовки пробы для анализа методом ВЭЖХ необходимо было учесть еще два аспекта. Во-первых, для оценки содержания МЙА непосредственно в липосомах необходимо отделять липосомы от межлипосомальной жидкости, так как она также содержит МЙА. Для разделения использовали несколько подходов: центрифугирование, фильтрование и сорбцию. Первые два способа оказались неэффективными. Так, при центрифугировании раствора липосом не происходило разделения содержимого пробирки Эппендорфа на два слоя: липосомы оставались равномерно распределенными в объеме межлипосомальной жидкости. Разделить липосомы и межлипосомальную жидкость фильтрованием также не удалось, так как фильтр с диаметром пор, меньшим, чем самые маленькие из исследуемых липосом (100 нм), применим только при использовании дополнительного давления, а в случае липосом это приводит к их разрыву и, как следствие, выходу из них действующего вещества. Использование фильтра с порами, чей

Таблица 1. Метрологическая характеристика методики хроматографического определения моноиодацетата

Table 1. Metrological characteristics of chromatographic determination of IA

Характеристика методики		Значение	Требуемое значение
Повторяемость	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, CV, %	0,4 %, 0,8 %, 2,5 %	Не более 3,0 %
Промежуточная прецизионность	Относительное среднеквадратическое отклонение промежуточной прецизионности, CV	1,2 %	Не более 3,0 %
Специфичность	Разрешение между парой пиков моноиодацетат/холестерин, <i>RS</i>	15,0	Не менее 1,5
	Разрешение между парой пиков моноиодацетат/фосфолипиды, <i>RS</i>	13,4	Не менее 3,0
	Коэффициент асимметрии пика МЙА, <i>As</i>	1,1	0,8 – 1,3
Чувствительность	Предел обнаружения	5,6 мкг/мл	Не более 0,5 мг/мл
	Отношение сигнал/шум на уровне нижней точки диапазона, <i>S/N</i>	55,5	Не менее 10
	Относительное смещение на уровне нижней точки диапазона, δX , %	2,2	Не более 5,0 %

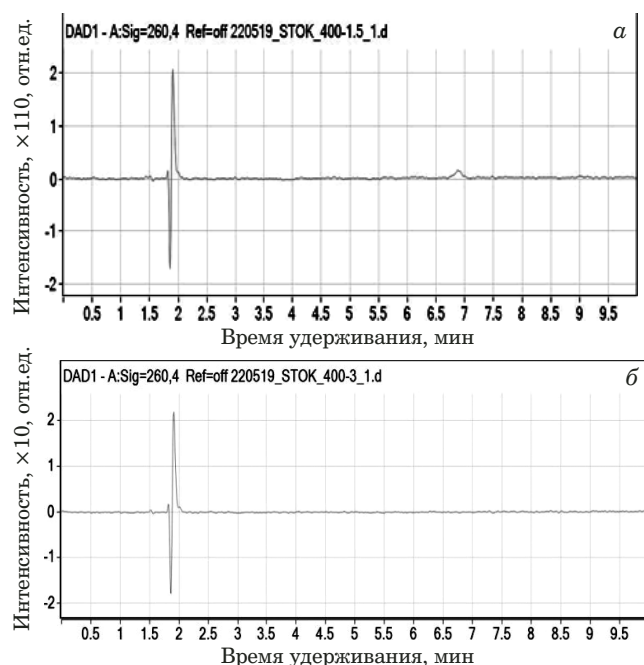


Рис. 3. Хромотограмма стока: *а* — 1,5 ч диализа; *б* — после 3 ч диализа

Fig. 3. Chromatogram of the flow: *a* — 1.5 h of dialysis; *b* — 3 h after dialysis

диаметр больше, чем размеры липосом, нецелесообразно.

Эффективным способом разделения оказался метод сорбции с использованием активированного угля: получали межлипосомальную жидкость в виде верхнего прозрачного слоя и активированный уголь с адсорбированными липосомами — нижний слой.

Во-вторых, была поставлена задача подобрать альтернативу существующим агентам, способствующим раскрытию липосом и выходу МЙА из них. Один из самых распространенных способов раскрывать липосомы — это использование ПАВ. Среди упоминающихся в опубликованных исследованиях ПАВ, применяемых для этой цели, — Тритон X, Нанидет Р-40 [28 – 31]. Второй альтернативный способ — использование бензалкония хлорида, имеющего свойство разрушать оболочки живых клеток [32, 33], а липосомы, в сущности, схожи своей оболочкой с оболоч-

Таблица 2. Сравнительная оценка эффективности агентов, разрушающих оболочку липосомы

Table 2. Comparative evaluation of the effectiveness of liposome-damaging agents

Разрушающий агент	<i>S</i> пика МЙА, отн.ед.
ПАВ (Тритон X, Нанидет Р-40)	20,52
Бензалкония хлорид	17,28
Апротонные растворители (тетрагидрофуран, диоксан и др.)	31,31

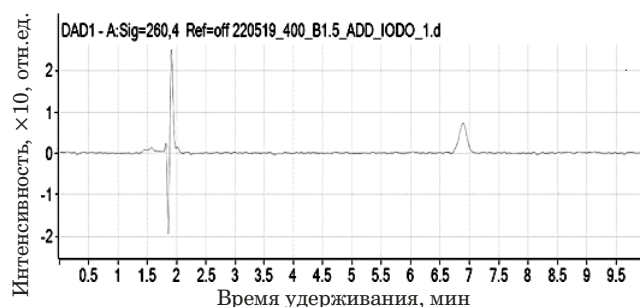


Рис. 4. Хромотограмма раствора липосом размером 400 нм, содержащих моноиодацетат

Fig. 4. Chromatogram of the solution of liposomes (400 nm) with iodoacetate

кой клетки живого организма. И третий способ — это использование апротонных растворителей, например, тетрагидрофурана или диоксана.

Для сравнения эффективности каждого из способов лекарственную форму смешивали с раскрывающим агентом и раствором ацетонитрил – вода (50:50) так, чтобы визуально можно было оценить степень растворения липосом, т.е. до получения прозрачной пробы. Рекомендуемое соотношение — 5:9:5, например, 250 мкл липосом, 450 мкл тетрагидрофурана и 250 мкл раствора ацетонитрил – вода (50:50). В случае использования ПАВ добавка раскрывающего агента — до 5 капель (около 20 мкл), а раствора ацетонитрила с водой добавляли больше (680 мкл), чтобы объем полученных проб был одинаков.

После анализа каждого из трех вариантов можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным способом раскрытия липосом можно считать применение апротонных растворителей (табл. 2).

Для определения количества действующего вещества в липосомах необходимо предварительно очистить раствор от невключенного компонента. Первоначально мы использовали для этих целей колоночную гель-фильтрацию с сефадексом, но этот метод оказался неприемлемым, так как до 50 % липосом оседало на геле. Поэтому в итоге был использован метод диализа через мембрану. Пробы анализировали каждые полчаса, и по результатам анализа, представленным на рис. 3, можно сделать вывод о том, что 3 ч диализного времени достаточно для полного отмывания липосомальных лекарственных форм от МЙА, не попавшего внутрь липосом. Это время является минимально необходимым для того, чтобы полноценно очистить раствор липосом с учетом разброса концентраций агента при его приготовлении из-за потерь МЙА за счет распада, оседания на стенках экструдера и сменных мембранах.

Таким образом, были найдены оптимальные условия для хроматографического разде-

ления и определения МЙА, фосфолипидов и холестерина.

В соответствии с разработанной методикой анализировали образцы липосомальных лекарственных форм, содержащих МЙА, с диаметром липосом 100 и 400 нм (рис. 4).

Было установлено, что независимо от размера липосом доза МЙА в 1 мл раствора липосом составила 0,20 – 0,23 мг. Этого количества достаточно для проведения экспериментов на животных, так как в пересчете на массу животного доза МЙА составляет 8 – 9 мг/кг. По результатам наших предварительных экспериментов на животных максимально переносимая доза МЙА в самостоятельной форме для интактных животных составляла 18 мг/кг, а для животных с привитой опухолью — 9 мг/кг. Следует отметить, что для приготовления липосом размером 100 нм необходимы высокие температуры (55 – 60 °C) и высокое давление газа, что в конечном итоге приводит к большим потерям ингибитора, а также к избыточному уровню окисления липидов при их приготовлении. Поэтому одним из ключевых моментов является использование в дальнейших исследованиях *in vivo* липосом размером 400 нм с наименьшей степенью окисления липидов и агента.

Заключение

Разработанная хроматографическая методика обеспечивает разделение МЙА, холестерина и фосфолипидов в образцах липосомальных лекарственных форм и определение МЙА в диапазоне от 31,3 мкг/мл до 7,9 мг/мл с пределом обнаружения 5,6 мкг/мл. Методика пригодна для анализа липосомальных лекарственных форм, содержащих МЙА, с использованием классической аппаратуры для ВЭЖХ, что позволит в дальнейшем применять ее при рутинном анализе на производстве. Анализ липосом различного диаметра данным методом показал, что получение липосом наиболее эффективно при низких температурах (не более 40 °C), а для очистки раствора липосом от невключенного агента достаточно 3 ч диализа. Таким образом, наилучшим вариантом оказалось использование липосом с диаметром 400 нм.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Sun D., Gao W., Hu H., Zhou S. Why 90% of clinical drug development fails and how to improve it? / *Acta. Pharm. Sin. B*. 2022. V. 12. N 7. P. 3049 – 3062. DOI: 10.1016/j.apsb.2022.02.002
2. Veselov V. V., Nosyrev A. E., Jicsinszky L., et al. Targeted Delivery Methods for Anticancer Drugs / *Cancers*. 2022. V. 14. N 3. 622. DOI: 10.3390/cancers14030622
3. Tran S., DeGiovanni P. J., Piel B., Rai P. Cancer nanomedicine: a review of recent success in drug delivery / *Clin. Transl. Med.* 2017. V. 6. N 1. 44. DOI: 10.1186/s40169-017-0175-0
4. Liu Y., Li J., Chen M., et al. Palladium-based nanomaterials for cancer imaging and therapy / *Theranostics*. 2020. V. 10. N 22. P. 10057 – 10074. DOI: 10.7150/thno.45990
5. Cui G., Wu J., Lin J., et al. Graphene-based nanomaterials for breast cancer treatment: promising therapeutic strategies / *J. Nanobiotechnol.* 2021 V. 19. N 1. 211. DOI: 10.1186/s12951-021-00902-8
6. Zhu L., Zhao J., Guo Z., et al. Applications of Aptamer-Bound Nanomaterials in Cancer Therapy / *Biosensors*. 2021. V. 11. N 9. 344. DOI: 10.3390/bios11090344
7. Luo L., Wang H., Tian W., et al. Targeting ferroptosis-based cancer therapy using nanomaterials: strategies and applications / *Theranostics*. 2021. V. 11. N 20. P. 9937 – 9952. DOI: 10.7150/thno.65480
8. Bor G., Mat Azmi I. D., Yaghmur A. Nanomedicines for cancer therapy: current status, challenges and future prospects / *Ther Delivery*. 2019. V. 10. N 2. P. 113 – 132. DOI: 10.4155/tde-2018-0062
9. Korshunov D. A., Kondakova I. V., Shashova E. E. Modern perspective on metabolic reprogramming in malignant neoplasms / *Biochemistry (Moscow)*. 2019. V. 84. N 10. P. 1129 – 1142. DOI: 10.1134/S000629791910002X
10. Mikubo M., Inoue Y., Liu G., Tsao M. S. Mechanism of Drug Tolerant Persister Cancer Cells: The Landscape and Clinical Implication for Therapy / *J. Thorac. Oncol.* 2021. V. 16. N 11. P. 1798 – 1809. DOI: 10.1016/j.jtho.2021.07.017
11. Faubert B., Solmonson A., De Berardinis R. J. Metabolic reprogramming and cancer progression / *Science*. 2020. V. 368. N 6487. eaaw5473. DOI: 10.1126/science.aaw5473
12. Cheng Z., Li M., Dey R., Chen Y. Nanomaterials for cancer therapy: current progress and perspectives / *J. Hematol. Oncol.* 2021. V. 14. N 1. 85. DOI: 10.1186/s13045-021-01096-0
13. Sun X., Peng Y., Zhao J., et al. Discovery and development of tumor glycolysis rate-limiting enzyme inhibitors / *Bioorg. Chem.* 2021. V. 112. 104891. DOI: 10.1016/j.bioorg.2021.104891
14. Korshunov D. A., Kondakova I. V., Klimov I. A., Ivanov V. V. Glycolysis inhibitors monoiodoacetate and 2-deoxyglucose as antitumor agents: experimental study on lewis lung carcinoma model / *Bull. Exp. Biol. Med.* 2018. V. 165. N 5. P. 695 – 697. DOI: 10.1007/s10517-018-4244-1
15. Brennan S., Esposito S., Abdelaziz M. I. M., et al. Selective protein kinase C inhibition switches time-dependent glucose cardiotoxicity to cardioprotection / *Front. Cardiovasc. Med.* 2022. V. 9. 997013. DOI: 10.3389/fcvm.2022.997013
16. Yashin Ya., Vedenin A., Yashin A. HPLC and ultra-HPLC: a state and prospects / *Analitika*. 2015. N 2(21). P. 70 – 84 [in Russian].
17. Lau B. P., Becalski A. Determination of iodoacetic acid using liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry / *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* 2008. V. 22. N 12. P. 1787 – 1791. DOI: 10.1002/rcm.3547
18. Guo Y. A survey of polar stationary phases for hydrophilic interaction chromatography and recent progress in understanding retention and selectivity / *Biomed. Chromatogr.* 2022. V. 36. N 4. e5332. DOI: 10.1002/bmc.5332
19. Singh D., Pahwa S. A review on physico-chemical parameters of liposomal doxorubicin / *Int. J. Appl. Pharm.* 2020. V. 12. N 2. P. 1 – 5. DOI: 10.22159/ijap.2020v12i2.35330
20. Iodoacetic acid. CAMEO Chemicals database, 2023. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20524> (accessed March 1, 2023).
21. Milto I. V., Sukhodolo I. V., Usov V. Y. Mononuclear phagocytes of rat liver and lung after intravenous introduction of suspension of magnetite nanoparticles / *Cell Tissue Biol.* 2012. V. 6. N 5 – 6. P. 490 – 497. DOI: 10.1134/S1990519X12050082
22. Technical Guide for the Elaboration of Monographs. 8th Ed. — European Pharmacopeia, 2022. P. 45 – 56.
23. United States Pharmacopeia. General Chapter, «621» Chromatography. USP-NF. — Rockville, MD: United States Pharmacopeia. 2023. DOI: 10.31003/USPNF_M99380_06_01

24. Chromatography / Russian Federation State Pharmacopoeia, XIV ed. V. 1. P. 845 – 872 [in Russian].
25. Iodoacetic acid (64-69-7). NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database No. 69, Feb 2015 Release. — Washington, DC: US Sec. Commerce, 2018. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64697&Mask=400#UV-Vis-Spec> (accessed March 1, 2023).
26. **Paternostre M. T., Roux M., Rigaud J. L.** Mechanisms of membrane protein insertion into liposomes during reconstitution procedures involving the use of detergents. 1. Solubilization of large unilamellar liposomes (prepared by reverse-phase evaporation) by triton X-100, octyl glucoside, and sodium cholate / *Biochemistry*. 1988. V. 27. N 8. P. 2668 – 2677. DOI: 10.1021/bi00408a006
27. **Bjørnstad V. A., Lund R.** Pathways of Membrane Solubilization: A Structural Study of Model Lipid Vesicles Exposed to Classical Detergents / *Langmuir*. 2023. V. 39. N 11. P. 3914 – 3933. DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c03207
28. **Bjørnstad V. A., Soto-Bustamante F., Tria G., et al.** Beyond the standard model of solubilization: Non-ionic surfactants induce collapse of lipid vesicles into rippled bilamellar nanodiscs / *J. Colloid Interface Sci.* 2023. V. 641. P. 553 – 567. DOI: 10.1016/j.jcis.2023.03.037
29. **Labeta M. O., Fernandez N., Festenstein H.** Solubilisation effect of Nonidet P-40, triton X-100 and CHAPS in the detection of MHC-like glycoproteins / *J. Immunol. Methods*. 1988. V. 112. N 1. P. 133 – 138. DOI: 10.1016/0022-1759(88)90043-9
30. **Kim M., Hatt J. K., Weigand M. R., et al.** Genomic and Transcriptomic Insights into How Bacteria Withstand High Concentrations of Benzalkonium Chloride Biocides / *Appl. Environ. Microbiol.* 2018. V. 84. N 12. e00197 – 18. DOI: 10.1128/AEM.00197-18
31. **Wessels S., Ingmer H.** Modes of action of three disinfectant active substances: a review / *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2013. V. 7. N 3. P. 56 – 67. DOI: 10.1016/j.yrtph.2013.09.006

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-13-21>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА АРГОНА, ВВОДИМОГО В ДУГОВОЙ РАЗРЯД, ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ СПОСОБОМ ПРОСЫПКИ-ВДУВАНИЯ

© **Станислав Викторович Додонов¹, Анатолий Александрович Дзюба¹,
Владимир Александрович Лабусов^{1,2*}**

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, д. 1;

*e-mail: labusov@vmk.ru

*Статья поступила 1 октября 2023 г. Поступила после доработки 20 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

При атомно-эмиссионном спектральном анализе порошковой пробы способом просыпки-вдувания в плазму дугового разряда, горящего на воздухе, образуются цианиды, нитриды и оксиды, которые формируют в спектре молекулярные полосы, затрудняющие измерение интенсивности аналитических линий элементов. Подача в дуговой разряд потока аргона позволяет снизить количество спектральных помех, а также увеличить температуру плазмы, что способствует более полному испарению анализируемой пробы в дуговом разряде и, соответственно, повышению степени ионизации элементов и интенсивности ионных спектральных линий. Целью работы являлась разработка устройства ввода аргона в зону дугового разряда с одновременной подачей пробы способом просыпки-вдувания, а также изучение влияния расхода аргона на параметры дугового разряда и спектры эмиссии порошковых проб. Устройство ввода аргона (до 2,25 л/мин) при использовании спектрометра «Гранд-Поток» создано на основе стеклянных воронок, геометрические размеры которых выбраны исходя из необходимости получения максимальной интенсивности аналитических линий и снижения интенсивности молекулярных полос при минимальном расходе аргона. Показано, что с увеличением расхода аргона снижается интенсивность молекулярных полос SiO, температура плазмы возрастает на 350 – 540 К, а интенсивность ионных линий и атомных линий с энергией ионизации выше 8 эВ повышается не более чем в 4,7 и 2,9 раза соответственно. Устройство может применяться в практике анализа геологических материалов для улучшения метрологических характеристик результатов атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; спектрометр «Гранд-Поток»; дуговой разряд; аргон; спектральные помехи; молекулярные полосы SiO; геологические образцы; золото; предел обнаружения.

STUDYING THE EFFECT OF THE ARGON FLOW INTRODUCED INTO THE ARC DISCHARGE IN THE ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY OF POWDERED SAMPLES USING THE SPILLAGE-INJECTION METHOD

© **Stanislav V. Dodonov,¹ Anatoly A. Dzyuba,¹ Vladimir A. Labusov^{1,2*}**

¹ Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia.

² VMK-Optoelektronika, 1, prosp. Akademika Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: labusov@vmk.ru

Received October 1, 2023. Revised October 20, 2023. Accepted October 25, 2023.

Atomic emission spectral analysis of a powder sample by the method of spillage-injection into the plasma of an arc discharge burning in air is accompanied by the formation of cyanide, nitride and oxide compounds which form molecular bands in the spectrum thus impeding measuring the intensity of the analytical lines of the elements to be determined. Feeding an argon flow into the arc discharge can reduce the amount of spectral interference and increase the plasma temperature, which promotes more a complete evaporation of the analyzed sample injected into the arc discharge and, accordingly, increases the degree of ionization of the elements and the intensity of ion spectral lines. The aim of the study was to develop a device for argon introduction into the arc discharge zone and simultaneous sample delivery by a spillage-injection method, as well as to study the effect of argon consumption on arc discharge parameters and emis-

sion spectra of powder samples. The argon input device (up to 2.25 L/min) is developed on the basis on glass funnels, the geometric dimensions of which are selected with the goal of gaining the maximum intensity of spectral lines and reduced intensity of molecular bands at the minimal argon consumption. The study carried out on a "Grand Potok" spectrometer demonstrated that with an increase in argon consumption, the intensity of SiO molecular bands decreases, the plasma temperature increases by 350 – 540 K, and the intensity of ion and atomic lines with the ionization energy above 8 eV increases by more than 4.7 and 2.9 times, respectively. The developed device can be used in analysis of geological materials to improve the metrological characteristics of the results of atomic emission spectral analysis.

Keywords: atomic emission spectrometry; a "Grand-Potok" spectrometer; arc discharge; argon; spectral interference; SiO molecular bands; geological samples; gold; detection limit.

Введение

В настоящее время при геологоразведочных работах широкое распространение получили атомно-эмиссионные спектрометры с введением порошковых проб в дуговой электрический разряд способом просыпки-вдувания ввиду простоты и экспрессности проводимого анализа [1 – 3]. Способ можно использовать при анализе как методом интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС), когда содержания элементов рассчитывают по одному интегральному спектру, полученному усреднением за все время регистрации, так и методом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) [4, 5]. Метод САЭС основан на регистрации последовательности спектров во времени с высоким временным разрешением (~ 1 мс), благодаря чему появляется возможность наблюдения всплесков аналитических линий элементов от отдельных частиц вещества, непрерывно поступающих в плазму. Это позволяет снизить пределы их обнаружения, а также дает возможность определения минеральных форм этих частиц [6 – 10].

Обычно источником возбуждения спектров при атомно-эмиссионном анализе порошковых проб способом просыпки-вдувания служит горизонтальная электрическая дуга переменного тока в воздушной среде. При введении порошковой пробы в плазму дугового разряда образуются цианиды, нитриды и оксиды, эмиссионные молекулярные полосы которых затрудняют измерение интенсивности линий определяемых элементов. Одним из способов снижения количества молекулярных соединений и, соответственно, спектральных помех является введение инертного газа в зону дугового разряда. Введение различных газов в зону дуги для снижения уровня спектральных помех было предложено достаточно давно: например, в дуге Стеллвуда при испарении пробы из канала электрода чувствительность, воспроизводимость и правильность определения в ряде случаев удавалось повысить при обдувании вертикальной дуги воздухом, инертными газами или смесью последних с кислородом [11 – 13]. Газ, поступающий в камеру, в которой заключена дуга, поднимается вверх, вращаясь

вокруг нее, что способствует стабилизации положения дуги. Конструкция держателя электрода, который защищает дугу от поступающего извне воздуха, обдувая ее инертным газом без использования камеры, приведена в работе [14]. При соответствующем подборе состава газовой смеси наблюдается повышение температуры плазмы, что обеспечивает более высокие степени диссоциации молекул и ионизации атомов и приводит к увеличению интенсивностей линий некоторых элементов и, соответственно, чувствительности их определения. Благодаря вытеснению азота из области дуги из спектра исчезают мешающие определению полосы CN [15]. В работе [16] предел обнаружения бора удалось снизить на порядок величины благодаря уменьшению интенсивности молекулярных полос SiO в окрестности аналитической линии бора за счет применения дугового разряда в среде аргона. Однако реализация этого способа была осложнена необходимостью заполнять камеру сгорания аргоном перед каждым измерением, что приводило к снижению производительности анализа и увеличению расхода газа. Вариант подачи инертного газа в горизонтальную электрическую дугу переменного тока с введением пробы способом просыпки-вдувания, который описан в работе [5], был взят за основу авторами данной работы.

Цель работы — разработка устройства ввода аргона в зону дугового разряда установки «Поток» с одновременным введением пробы способом просыпки-вдувания, а также исследование влияния расхода аргона на параметры дугового разряда и спектры эмиссии порошковых проб.

Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометр «Гранд-Поток», который состоит из нескольких основных узлов: спектральный прибор «Гранд» с обратной линейной дисперсией 0,4 нм/мм, который регистрирует спектр в диапазоне длин волн 190 – 350 нм с помощью сборки из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000 (4096 фотоячеек, расположенных с шагом 7 мкм); электродуговая установка «Поток», в которой стандартная воронка была заменена на воронку с дополнительным каналом

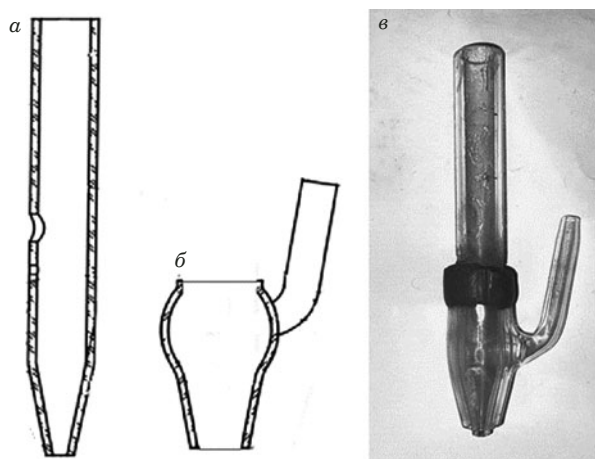


Рис. 1. Схематическое изображение воронки (а) и стакана (б), а также фото устройства ввода аргона (в)

Fig. 1. Schematic view of the funnel (a) and the cup (b), and the argon input device (c)

для подвода газа, склеенную из двух частей (рис. 1); линия подачи аргона с возможностью регулировки объемного расхода газа; компьютер с программным обеспечением «Атом». Был изготовлен ряд модернизированных воронок с разными геометрическими параметрами (рис. 2, табл. 1).

Особенность данной конструкции состоит в подводе газа непосредственно в область просыпания порошка вблизи дугового разряда (рис. 3), что дополнительно стабилизирует его. Отметим, что в конструкции, описанной в работе [5], значение h было равно нулю (см. рис. 2). Положительная величина выступа дополнительно стабилизирует просыпание пробы в дуговой разряд.

Для изучения влияния аргона на спектры эмиссии порошковых материалов многократно анализировали стандартный образец золотосульфидной руды РЗ-6 (аттестованные содержания — Au — 4,1 г/т; Ag — 0,73 г/т; ориентировочные — Si — 27 %, S — 9,78 %) при изменении расхода газа от 0 до 2,25 л/мин с шагом 0,25 л/мин. Установка «Поток» работала в стандартном режиме [17]: дуга переменного тока — ± 22 А с частотой 100 Гц, обжиг электродов — 30 А в течение 2 с, скорость подачи пробы в плазму дугового разряда — 13 мм/с. При данных условиях время регистрации спектра пробы составляет 16,5 с. Базовая экспозиция составляла 2 мс. Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения «Атом». В ходе работы для каждого значения расхода аргона спектр пробы регистрировали четыре раза. Далее представлены результаты исследования с использованием воронки 3, которую мы сочли оптимальной в соответствии с критерием, описанным ниже.

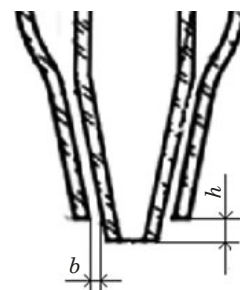


Рис. 2. Схематическое изображение воронки в сборе

Fig. 2. Schematic diagram of the funnel assembled

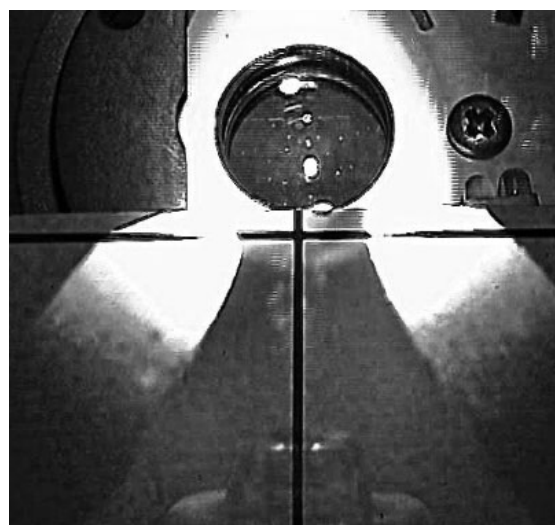


Рис. 3. Изображение воронки и электродов на второй линзе осветительной системы

Fig. 3. Image of the funnel and electrodes on the input lens of the lighting system

Обсуждение результатов

Зависимость температуры плазмы от расхода аргона. Увеличение интенсивности ионных линий относительно атомных свидетельствует о росте степени ионизации, что говорит о повышении температуры плазмы дуги. Для оценки температуры плазмы, влияющей на интенсивность аналитических линий, мы использовали метод Орнштейна, также известный как метод относи-

Таблица 1. Условные обозначения воронок и их характеристики

Table 1. Types of funnels and their characteristics

Условное обозначение	Величина зазора b , мм	Величина выступа h , мм
Воронка 1	0,8	0
Воронка 2	0,6	2
Воронка 3	0,7	2
Воронка 4	0,8	2

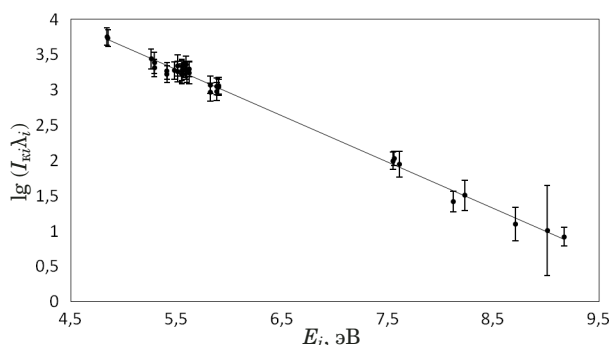


Рис. 4. Типичная экспериментально полученная зависимость $\lg$ отношения (1) от E_i , построенная по линиям Fe II в спектре СО РЗ-6 для воронки 3 при расходе газа 2 л/мин и аппроксимированная полиномом первой степени

Fig. 4. A typical experimental dependence of the logarithm of ratio (1) on E_i constructed using Fe II lines in the spectrum of SRM RZ-6 for funnel 3 at a gas flow rate of 2 L/min, approximated by a linear polynomial

тельных интенсивностей [15]. Суть метода заключается в графическом нахождении тангенса угла наклона графика зависимости (1) от энергии возбужденного состояния:

$$\lg \frac{I_{ki}\lambda_i}{A_i g_i} = \text{const} - \frac{E_i}{kT}, \quad (1)$$

где I_{ki} — интенсивность излучения; λ_i — длина волны спектральных линий; A_i — вероятность спонтанного перехода; g_i — статистический вес возбужденного состояния; E_i — энергия возбужденного состояния; T — температура; k — постоянная Больцмана (рис. 4).

Для нахождения температуры отобрали ряд атомных и ионных линий Fe (табл. 2).

На рис. 5 показаны графики, иллюстрирующие зависимость температуры плазмы дуги от расхода аргона для воронки 3, которые были получены с использованием атомных и ионных линий железа.

Стоит отметить, что данным способом обычно определяют температуру участка дуги, в котором наблюдаются наилучшие условия испускания выбранных линий и концентрация испускающих частиц максимальна. Этим объясняется расхождение значений температур, полученных при использовании атомных и ионных спектральных линий [15]. Однако можно проследить общую тенденцию роста температуры с увеличением расхода аргона на 350 К для атомных линий и на 540 К — для ионных, что подтверждается ранее проведенными исследованиями [14]. Увеличение температуры связано с тем, что атомы аргона, в отличие от молекул воздушной среды, имеют только поступательную степень свободы. Таким образом, с ростом расхода аргона меньшая часть энергии дуги переходит в колебательную и вра-

щательную энергию и затрачивается на диссоциацию молекул.

Зависимость интенсивности спектральных линий от расхода аргона. Зависимости интенсивности спектральных линий от расхода аргона и температуры дугового разряда исследовали по 38 аналитическим линиям различных элементов с разной степенью ионизации, интенсивность канта молекулярной полосы SiO 242,858 нм использовали для оценки степени защиты дугового разряда от поступающего извне воздуха (табл. 3). Значения интенсивностей вычисляли по интегралу трех фотоячеек в окрестности центра линии в спектре, усредненном за все время регистрации. Далее полученные интенсивности нормировали на их значения при отсутствии подачи аргона. Погрешность нормированных значений находили как ошибку косвенного измерения при делении двух величин: она составляла 1–38 % при доверительной вероятности 95 % (табл. 4).

Результаты, представленные в табл. 3, позволяют выделить несколько основных тенденций поведения атомных и ионных линий в зависимости от энергии ионизации и расхода газа. Во-первых, при увеличении подачи газа наблюдается заметное снижение интенсивности атомных линий с энергией ионизации ниже 8 эВ. Это может указывать на то, что для элементов с низкой энергией ионизации степень ионизации увеличивается и, как следствие, концентрация неионизованных атомов уменьшается, что ведет к снижению интенсивности атомных линий этих элементов.

Во-вторых, для атомных линий с энергией ионизации выше 8 эВ наблюдается обратная тенденция — рост интенсивности при увеличении подачи газа. В данном случае элементы с высокой энергией ионизации более чувствительны к изменениям температуры, в то время как влияние процессов ионизации оказывается незначительным, что подтверждает результаты работы [14].

И, наконец, третья тенденция состоит в том, что для ионных линий рост интенсивности с увеличением подачи газа сильнее у линий с более высокой энергией верхнего энергетического уровня, переход с которого формирует данную спектральную линию. Двукратной ионизации атомов не происходит, так как недостаточно энергии при данных значениях температуры.

Эти эффекты наглядно представлены на рис. 6 на примере нескольких выбранных линий: VI 318,34 нм и SI 189,96 нм, для которых снижение и увеличение интенсивности соответственно были максимальными среди атомных линий; Ca II 318,13 нм, для которой увеличение интен-

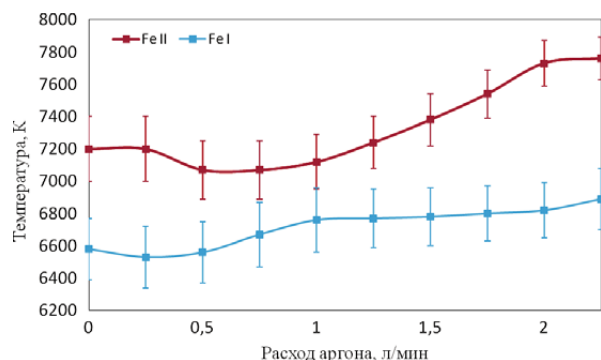


Рис. 5. Зависимости температуры дуги от расхода аргона для воронки 3, полученные с использованием ионных и атомных линий Fe при обработке спектров СО РЗ-6

Fig. 5. The arc temperature dependences the on the argon flow rate for funnel 3 using ion and atomic Fe lines obtained by processing SRM RZ-6 spectra

сивности было максимальным среди ионных линий; кант молекулярной полосы SiO 242,858 нм.

Нарушение монотонности изменений интенсивности спектральных линий (см. табл. 3, рис. 6), возможно, связано с ухудшением условий поступления порошковой пробы в дуговой раз-

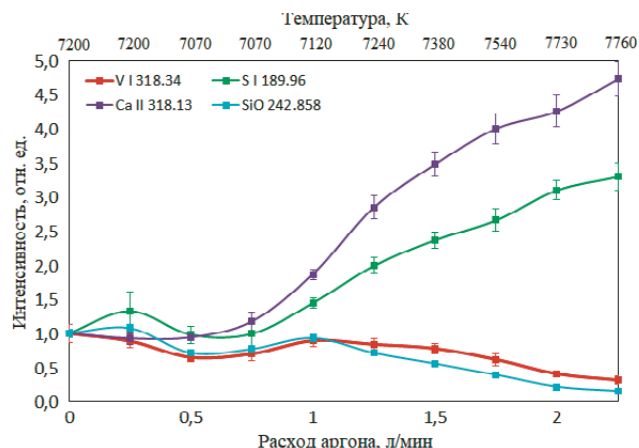


Рис. 6. Зависимости нормированных значений интенсивности линий V, S, Ca и канта молекулярной полосы SiO от расхода аргона, полученные при анализе СО РЗ-6 с использованием воронки 3

Fig. 6. Dependences of the normalized values of the intensity of V, S, Ca spectral lines and SiO molecular band on the argon flow rate obtained in the analysis of SRM RZ-6 using funnel 3

ряд при низких значениях подачи газа (0 – 1 л/мин), как это продемонстрировано на рис. 7.

Таблица 2. Список спектральных линий Fe, выбранных для вычисления температуры дуги

Table 2. List of Fe spectral lines selected for arc temperature calculation

Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм	Длина волны, нм
I 220,07	I 243,97	I 263,58	I 274,16	I 298,05	II 237,05
I 225,08	I 244,26	I 263,65	I 274,36	I 300,53	II 237,52
I 226,51	I 244,39	I 264,16	I 274,41	I 301,15	II 237,93
I 226,71	I 246,22	I 264,40	I 274,45	I 303,93	II 238,08
I 227,21	I 246,37	I 264,76	I 275,37	I 304,56	II 238,33
I 227,60	I 246,89	I 265,61	I 275,40	I 305,31	II 238,50
I 228,33	I 247,10	I 265,68	I 275,44	I 309,82	II 240,26
I 228,37	I 247,67	I 266,79	I 275,73	I 311,21	II 240,44
I 228,41	I 248,60	I 266,95	I 275,98	I 314,78	II 242,84
I 228,72	I 248,64	I 267,91	I 276,18	I 315,63	II 243,29
I 229,25	I 248,67	I 268,05	I 276,20	I 317,14	II 243,93
I 229,44	I 248,71	I 268,98	I 276,31	II 200,03	II 249,33
I 229,69	I 248,74	I 269,01	I 276,69	II 203,24	II 254,34
I 229,78	I 249,40	I 269,50	I 276,75	II 233,28	II 256,25
I 229,92	I 249,65	I 269,70	I 278,98	II 233,80	II 256,35
I 230,01	I 251,77	I 269,91	I 280,49	II 234,40	II 256,69
I 230,17	I 253,94	I 270,66	I 281,20	II 234,43	II 257,79
I 230,90	I 254,21	I 271,05	I 281,55	II 235,49	II 258,26
I 231,31	I 258,45	I 271,17	I 283,48	II 236,00	II 259,15
I 232,04	I 261,80	I 272,61	I 288,78	II 236,03	II 262,04
I 237,14	I 261,87	I 272,80	I 289,45	II 236,20	II 262,17
I 237,45	I 262,35	I 273,10	I 289,94	II 236,48	II 262,96
I 239,00	I 263,22	I 273,40	I 292,54	II 236,66	
I 243,82	I 263,26	I 273,82	I 297,61	II 236,86	

Таблица 3. Нормированные значения интенсивности спектральных линий и температура при расходе аргона в диапазоне 0 – 2,25 л/мин ($n = 4$)**Table 3.** Normalized values of the spectral line intensity and temperature at argon flow rate in the range of 0 – 2.25 L/min ($n = 4$)

Расход аргона, л/мин	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	Энергия иониза- ции, эВ	Энергия верхнего уровня, эВ
T, К	7200	7200	7070	7070	7120	7240	7380	7540	7730	7760		
Линия, нм	Нормированные значения интенсивности линий, отн.ед.											
SiO 242,858	1	1,07	0,71	0,77	0,93	0,71	0,55	0,39	0,22	0,15	—	—
Ga I 294,36	1	0,58	0,45	0,51	0,76	0,85	0,83	0,71	0,55	0,44	6	4,313
Cr I 301,49	1	1,08	0,8	0,9	1,08	0,99	0,9	0,74	0,49	0,4	6,74	5,09
V I 318,34	1	0,89	0,65	0,7	0,9	0,84	0,78	0,62	0,4	0,3	6,76	3,91
V I 318,53	1	0,87	0,65	0,69	0,88	0,84	0,78	0,62	0,42	0,3	6,76	3,96
Mo I 317,03	1	0,6	0,47	0,53	0,74	0,77	0,75	0,63	0,48	0,4	7,1	3,91
Sn I 317,5	1	0,7	0,69	0,71	0,97	1,09	1,06	0,98	0,97	0,74	7,34	4,32
Pb I 280,2	1	0,7	0,64	0,67	0,9	1,1	1,06	0,98	0,84	0,74	7,41	5,744
Mn I 279,48	1	0,91	0,7	0,72	0,93	0,9	0,83	0,67	0,48	0,38	7,43	4,43
Mn I 279,83	1	0,91	0,67	0,73	0,94	0,9	0,84	0,67	0,47	0,37	7,43	4,43
Ag I 328,06	1	0,82	0,75	0,7	0,99	1,13	1,08	1,01	0,84	0,8	7,57	3,78
Ni I 305,08	1	0,91	0,72	0,74	1,01	1,02	0,95	0,87	0,69	0,55	7,63	4,09
Mg I 277,67	1	0,86	0,62	0,69	0,9	0,85	0,8	0,65	0,46	0,4	7,64	7,17
Mg I 277,98	1	0,87	0,62	0,7	0,93	0,9	0,8	0,7	0,5	0,4	7,64	7,17
Mg I 278,3	1	0,88	0,62	0,7	0,9	0,85	0,8	0,65	0,46	0,37	7,64	7,17
Cu I 324,75	1	0,75	0,65	0,66	0,87	0,97	0,95	0,89	0,74	0,66	7,72	3,82
Co I 345,35	1	0,75	0,6	0,69	0,92	0,87	0,81	0,67	0,49	0,39	7,86	4,02
Fe I 301,62	1	0,81	0,64	0,73	1,00	0,9	0,85	0,7	0,51	0,4	7,87	5,1
Co I 340,51	1	0,84	0,66	0,73	0,97	0,92	0,84	0,7	0,51	0,41	7,881	4,07
Si I 253,24	1	0,9	0,72	0,9	1,4	1,57	1,7	1,53	1,32	1,18	8,15	6,8
B I 249,68	1	0,79	0,71	0,8	1,18	1,53	1,69	1,73	1,74	1,72	8,3	4,96
Sb I 206,83	1	0,9	0,8	0,76	1,09	1,37	1,46	1,45	1,42	1,2	8,64	5,99
Au I 267,59	1	0,8	0,71	0,8	1,22	1,42	1,39	1,3	1,2	1,05	9,22	4,63
As I 278,02	1	0,69	0,67	0,72	1,07	1,52	1,69	1,88	2,07	2,1	9,81	6,77
S I 189,96	1	1,3	1,0	0,99	1,45	2	2,37	2,66	3,1	3,3	10,36	6,52
S I 191,4	1	1,4	0,96	0,93	1,2	1,43	1,57	1,67	1,84	1,9	10,36	6,52
P I 213,61	1	0,77	0,67	0,8	1,33	1,92	2,34	2,58	2,86	2,9	10,48	7,21
Ti II 308,8	1	1,08	0,83	1,1	1,64	1,65	1,65	1,4	1,14	1,02	6,82	4,06
V II 311,83	1	0,99	0,85	1,13	1,83	2,1	2,21	2,04	1,73	1,6	6,76	4,3
V II 310,23	1	1,00	0,85	1,11	1,76	2,0	2,14	1,98	1,7	1,56	6,76	4,36
Mg II 280,27	1	1,1	0,9	1,03	1,44	1,71	1,88	1,95	1,92	1,97	7,64	4,42
Mg II 279,55	1	1,12	0,92	1,03	1,44	1,74	1,97	2,09	2,13	2,24	7,64	4,43
Mn II 257,61	1	0,92	0,8	0,94	1,37	1,63	1,77	1,77	1,67	1,65	7,43	4,81
Mn II 294,92	1	0,93	0,79	0,98	1,4	1,77	2,06	2,27	2,33	2,45	7,43	5,38
Mn II 293,31	1	1,01	0,8	1,1	1,86	2,27	2,51	2,51	2,36	2,29	7,43	5,4
Fe II 271,44	1	0,84	0,72	0,98	1,62	2,04	2,36	2,45	2,43	2,42	7,87	5,55
Cr II 284,32	1	1,13	0,95	1,25	1,94	2,2	2,35	2,37	2,02	1,98	6,74	5,88
Ca II 315,89	1	0,99	0,94	1,25	2,17	3,25	3,96	4,38	4,35	4,53	6,11	7,04
Ca II 318,13	1	0,92	0,94	1,17	1,86	2,84	3,47	4,0	4,3	4,7	6,11	7,05

Примечание. Значения меньше единицы обозначены синим цветом, больше единицы — красным (чем больше отличие от единицы, тем насыщеннее цвет).

Поскольку газ подведен к воронке сбоку, при низких значениях расхода происходит его несимметричное истечение с отклонением частиц порошка пробы и соответствующим уменьшением их количества, вводимого в плазму дуги. Это происходит до тех пор, пока не установится достаточное

давление внутри камеры, при котором поток распределяется аксиально симметрично. В связи с этим до достижения значения расхода аргона приблизительно 0,75 – 1 л/мин происходит общее падение интенсивности спектра за исключением некоторых линий.

Таблица 4. Ошибки определения нормированных значений ($n = 4$; $P = 0,95$)

Table 4. Errors in determination of normalized values ($n = 4$; $P = 0.95$)

Линия, нм	Расход аргона, л/мин									
	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25
SiO 242,858	0,07	0,07	0,04	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02
Ga I 294,36	0,16	0,12	0,07	0,15	0,11	0,14	0,11	0,14	0,07	0,14
Cr I 301,49	0,14	0,14	0,09	0,2	0,12	0,11	0,1	0,13	0,05	0,11
V I 318,34	0,21	0,17	0,11	0,17	0,15	0,14	0,12	0,15	0,06	0,1
V I 318,53	0,22	0,17	0,11	0,15	0,14	0,15	0,13	0,14	0,07	0,1
Mo I 317,03	0,12	0,1	0,06	0,13	0,09	0,09	0,07	0,11	0,05	0,1
Sn I 317,5	0,02	0,07	0,06	0,16	0,03	0,08	0,06	0,14	0,05	0,15
Pb I 280,2	0,07	0,09	0,05	0,16	0,06	0,1	0,08	0,14	0,05	0,16
Mn I 279,48	0,18	0,16	0,1	0,15	0,12	0,13	0,11	0,14	0,07	0,12
Mn I 279,83	0,18	0,16	0,09	0,15	0,13	0,13	0,11	0,14	0,06	0,11
Ag I 328,06	0,21	0,16	0,12	0,2	0,17	0,19	0,17	0,21	0,14	0,2
Ni I 305,08	0,11	0,14	0,13	0,17	0,11	0,13	0,14	0,16	0,06	0,07
Mg I 277,67	0,16	0,17	0,09	0,12	0,12	0,11	0,1	0,14	0,06	0,1
Mg I 277,98	0,16	0,17	0,09	0,13	0,12	0,12	0,1	0,14	0,06	0,1
Mg I 278,3	0,17	0,17	0,09	0,13	0,12	0,12	0,1	0,14	0,06	0,09
Cu I 324,75	0,16	0,13	0,08	0,16	0,11	0,13	0,11	0,14	0,09	0,14
Co I 345,35	0,18	0,15	0,1	0,16	0,13	0,13	0,11	0,12	0,07	0,11
Fe I 301,62	0,13	0,15	0,09	0,15	0,1	0,1	0,09	0,12	0,05	0,1
Co I 340,51	0,18	0,17	0,11	0,17	0,14	0,13	0,11	0,13	0,07	0,11
Si I 253,24	0,04	0,2	0,12	0,17	0,1	0,05	0,1	0,19	0,04	0,15
B I 249,68	0,01	0,16	0,07	0,21	0,05	0,07	0,05	0,19	0,07	0,14
Sb I 206,83	0,07	0,2	0,08	0,21	0,07	0,13	0,08	0,17	0,09	0,19
Au I 267,59	0,2	0,2	0,15	0,29	0,22	0,25	0,21	0,23	0,2	0,27
As I 278,02	0,03	0,12	0,05	0,21	0,07	0,13	0,05	0,23	0,04	0,1
S I 189,96	0,1	0,46	0,2	0,28	0,13	0,2	0,19	0,27	0,22	0,32
S I 191,4	0,1	0,5	0,24	0,24	0,1	0,15	0,11	0,15	0,13	0,17
P I 213,61	0,07	0,19	0,13	0,28	0,09	0,19	0,18	0,25	0,19	0,3
Ti II 308,8	0,11	0,22	0,16	0,2	0,19	0,13	0,14	0,2	0,09	0,17
V II 311,83	0,07	0,17	0,15	0,23	0,18	0,1	0,15	0,24	0,11	0,2
V II 310,23	0,07	0,17	0,15	0,22	0,16	0,1	0,14	0,23	0,1	0,19
Mg II 280,27	0,03	0,15	0,1	0,12	0,07	0,06	0,06	0,15	0,05	0,07
Mg II 279,55	0,04	0,15	0,11	0,13	0,06	0,08	0,09	0,14	0,07	0,06
Mn II 257,61	0,02	0,17	0,1	0,14	0,08	0,08	0,04	0,17	0,03	0,11
Mn II 294,92	0,01	0,17	0,13	0,16	0,09	0,09	0,05	0,17	0,06	0,06
Mn II 293,31	0,04	0,24	0,2	0,2	0,17	0,14	0,11	0,21	0,09	0,22
Fe II 271,44	0,03	0,22	0,19	0,24	0,13	0,14	0,07	0,18	0,12	0,13
Cr II 284,32	0,05	0,17	0,19	0,28	0,13	0,16	0,15	0,17	0,13	0,21
Ca II 315,89	0,02	0,16	0,06	0,24	0,11	0,19	0,23	0,29	0,29	0,26
Ca II 318,13	0,09	0,14	0,07	0,22	0,12	0,28	0,29	0,4	0,4	0,4



Рис. 7. Фото воронки при одновременной подаче пробы и аргона на уровне 0,75 л/мин

Fig. 7. Photo of the funnel with simultaneous supply of sample and argon at the level of 0.75 L/min

Данный эффект был ключевым при выборе варианта конструкции воронки (см. табл. 1). Как видно из табл. 1, в исследованных конструкциях воронок в основном менялся зазор b , уменьшение которого приводило к увеличению скорости потока газа, что, в свою очередь, приводило к быстрому срыву дуги при повышении его расхода. Увеличение зазора еще больше усиливало эффект, описанный выше, и для аксиально симметричного распределения по зазору необходимо было значительно увеличивать расход газа. В итоге это приводило к высокому расходу газа без заметного повышения температуры дуги и соответствующего изменения интенсивностей линий. Для выбора величины выступа h сравнивали воронки с одинаковым зазором b : было установлено, что положительное значение выступа дополнительно стабилизирует поступление образца в дуговой разряд.

Заключение

Для типового атомно-эмиссионного спектрометра с многоканальной регистрацией спектра «Гранд-Поток» создано новое устройство для поддува аргона в плазму при одновременном введении порошка геологической пробы в дуговой разряд способом просыпки-вдувания. Наилучшие геометрические размеры воронки были выбраны исходя из предварительного изучения влияния расхода аргона (от 0 до 2,25 л/мин) на интенсивность спектральных линий.

Изучено влияние расхода аргона на температуру плазмы дугового разряда и интенсивность 37 атомных и ионных спектральных линий 22 элементов, а также молекулярной полосы SiO. Расчеты, выполненные по измеренным интенсивностям атомных и ионных линий железа, свидетельствуют о росте температуры плазмы на 350 – 540 К при увеличении расхода аргона до 2,25 л/мин. При этом увеличение расхода аргона приводит к росту интенсивности ионных линий элементов не более чем в 4,7 раза, а атомных линий с энергией ионизации выше 8 эВ — не более чем в 2,9 раза. Для линий с энергией ионизации ниже 8 эВ наблюдается снижение интенсивности. Продemonстрировано значительное (более чем в 6 раз) снижение интенсивности канта молекулярной полосы SiO 242,858 нм — спектральной помехи при определении золота в геологических пробах.

Выполненные исследования указывают на рост отношения сигнал/шум для линий аналитов в спектрах, полученных при поддуве аргона в плазму, и будут полезны для улучшения метрологических характеристик результатов атомно-эмиссионного анализа геологических порошковых проб на широкий круг химических элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Бехтерев А. В., Гаранин В. Г. Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 262 – 272. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.002
2. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в приложении к анализу твердых геологических образцов / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 280 – 296. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.007
3. Васильева И. Е. и др. Развитие дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в фокусе анализа твердых геологических образцов / Труды научно-практической конференции «Актуальные проблемы поисковой геологии». — М.: ФГБУ «ВИМС», 2023. С. 58 – 71.
4. Райхбаум Я. Д., Стахеев Ю. И. Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа / Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 3. С. 299 – 303.
5. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
6. Данилова Ю. В., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. и др. Благородные металлы в породах сарминской серии: фазовый состав и элементные ассоциации / Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 262 – 274. DOI: 10.31857/S0016752521010027
7. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М. и др. Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений Северо-Востока России / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 433 – 445. DOI: 10.7868/S004445021806004X
8. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Горячева Е. М. и др. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии / Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1238 – 1253. DOI: 10.15372/GiG20180808

9. Шевелев Г. А., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С. и др. Золото в пиритах и сульфидах по данным сцинтилляционного анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 1. Ч. II. С. 34 – 40. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-34-40
10. Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 38 – 44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
11. Boumans P. W., Maessen J. Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. I. Efficiency of particle transport from the electrode cavity to the excitation zone / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 585 – 610. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80057-1
12. Boumans P. W., Maessen J. Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. II. Detection limits and precision in trace analysis of geological materials / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 611 – 628. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80058-3
13. Stallwood B. J. Air-cooled electrodes for the spectrochemical analysis of powders / J. Opt. Soc. Am. 1954. Vol. 44. N 2. P. 171 – 177. DOI: 10.1364/JOSA.44.000171
14. Краснобаева Н., Недялкова-Даекалова Н. Влияние контролируемой атмосферы при спектральном анализе сухих остатков растворов / Журн. прикл. спектроскопии. 1975. Т. 23. № 5. С. 768 – 773.
15. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
16. Швангирадзе Р. Р., Мозговая Т. А. Определение кальция, магния, меди, алюминия, железа, титана и бора спектральным методом в кремнии высокой частоты / Журн. аналит. химии. 1957. Т. 12. № 6. С. 708 – 713.
17. Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
4. Raikhbaum Ia. D., Stakheev Iu. I. A scintillating spectrographic method for mineralogical analysis / J. Anal. Chem. 1965. Vol. 20. N 3. P. 299 – 303 [in Russian].
5. Prokopchuk S. I. Scintillation spectral analysis in geology. — Irkutsk: Inst. Geokhimii SO RAN, 1994. — 64 p. [in Russian].
6. Danilova Y. V., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., et al. Noble metals in rocks of the Sarma group: phase composition and element associations / Geochem. Int. 2021. Vol. 59. N 3. P. 301 – 313. DOI: 10.1134/S001670292101002X
7. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., et al. Determination of Precious Metals in Geological Samples from Four Gold Ore Deposits of the North-East of Russia / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 539 – 550. DOI: 10.1134/S1061934818040123
8. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Goryacheva E. M., et al. Noble metals in black shales of the Sukhoi Log gold deposit (East Siberia): evidence from scintillation arc atomic-emission spectrometry / Rus. Geol. Geophys. 2018. Vol. 59. N 8. P. 997 – 1009. DOI: 10.1016/j.rgg.2018.07.019
9. Shevelev G. A., Kamenskaya E. N., Turmagambetov T. S., et al. Gold in pyrites and sulfides by scintillation analysis / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 1. Part II. P. 34 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-II-34-40
10. Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaya E. N., et al. Noble and Rare Metals in Some Coal Deposits of Kazakhstan / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 38 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44
11. Boumans P. W., Maessen J. Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. I. Efficiency of particle transport from the electrode cavity to the excitation zone / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 585 – 610. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80057-1
12. Boumans P. W., Maessen J. Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c. arc for spectrochemical analysis. II. Detection limits and precision in trace analysis of geological materials / Spectrochim. Acta. 1969. Vol. 24B. N 11. P. 611 – 628. DOI: 10.1016/0584-8547(69)80058-3
13. Stallwood B. J. Air-cooled electrodes for the spectrochemical analysis of powders / J. Opt. Soc. Am. 1954. Vol. 44. N 2. P. 171 – 177. DOI: 10.1364/JOSA.44.000171
14. Krasnobaeva N., Nedyalkova-Daekalova N. Influence of controlled atmosphere in spectral analysis of dry solution residues / Zh. Prikl. Spektrosk. 1975. Vol. 23. N 5. P. 768 – 773 [in Russian].
15. Rusanov A. K. Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
16. Shvangiradze R. R., Mozgovaya T. A. Determination of calcium, magnesium, copper, aluminum, iron, titanium and boron by spectral method in high purity silicon / J. Anal. Chem. 1957. Vol. 12. N 6. P. 708 – 713 [in Russian].
17. Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E. Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].

REFERENCES

1. Labusov V. A., Behterev A. V., Garanin V. G. Spectrometers with MAES analyzers based on new photodetector arrays / Anal. Kontrol'. 2021. Vol. 25. N 4. P. 262 – 272 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.002
2. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Stages of Arc Atomic Emission Spectrometry Development as Applied to the Solid Geological Samples' Analysis / Anal. Kontrol'. 2021. Vol. 25. N 4. P. 280 – 296 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.007
3. Vasil'eva I. E., et al. The development of arc atomic emission spectrometry in the focus of analysis of solid geological samples / Proc. of the scientific and practical conference "Actual problems of prospecting geology". — Moscow: "VIMS", 2023. P. 58 – 71 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-22-30>

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВОДАХ

© Учкун Урунбоевич Рузметов*, Элеонора Шухратовна Жумаева,
Бунёд Тошмирзаевич Орзикулов, Зулайхо Асаналиевна Сманова

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Узбекистан, 100174, Ташкент, ул. Университетская, д. 4;

*e-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru

*Статья поступила 9 июля 2023 г. Поступила после доработки 13 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

Синтезированы сорбенты ППА-1 и ППФ-1 на основе волокон полиакрилонитрила (ПАН), модифицированных полиэтиленполиамином (ПЭПА), с добавлением формальдегида и фосфористой кислоты в случае ППФ-1. Эти сорбенты с иммобилизованной на их поверхности сульфосалициловой кислотой (ССК) использовали для сорбционного концентрирования ионов Fe (III) из образцов водопроводной и сточной вод. Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения подтверждено образование комплекса ионов железа с иммобилизованной на поверхности ППА-1 и ППФ-1 ССК. Исследована сорбция ионов Fe (III) на данных сорбентах: выбраны значения pH раствора, массы сорбента, времени контакта фаз, а также объем и концентрация десорбирующего агента (HNO₃), обеспечивающие максимальную степень извлечения железа. Значения обменной емкости ППА-1 и ППФ-1 составили 8 и 15 мг-экв/г соответственно. В выбранных условиях (pH = 2 – 2,5, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m(\text{сорбента}) = 200\text{ мг}$, $V(0,5\text{ М HNO}_3) = 15\text{ мл}$) изучено влияние мешающих ионов на извлечение железа. По многим параметрам ППФ-1 оказался более перспективным сорбентом для извлечения ионов Fe (III). Выбраны условия последующего определения железа методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (ПААС): пламя ацетилен – воздух; аналитическая линия Fe 243,8 нм; ширина щели монохроматора — 0,2 нм; ток лампы с полым катодом — 12 мА. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения железа в образцах вод различного происхождения в диапазоне концентраций 0,005 – 4 мкг/мл с пределом обнаружения 0,01 мкг/л ($S_r = 0,033$).

Ключевые слова: сорбционно-атомно-абсорбционная спектрометрия; иммобилизация; сульфосалициловая кислота; спектры диффузного отражения; определение железа (III).

DETERMINATION OF IRON IN WATER BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH SORPTION PRECONCENTRATION

© Uchkun U. Ruzmetov*, Eleonora Sh. Jumaeva,
Bunyod T. Orziqulov, Zulaykho A. Smanova

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 4, Universitetskaya ul., Tashkent, 100174, Uzbekistan;

*e-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru

Received July 9, 2023. Revised October 13, 2023. Accepted October 25, 2023.

Determination and monitoring of pollutants in the natural environment is an urgent task because of their impact on living organisms as a result of numerous anthropogenic impacts. For this reason, a large number of publications are devoted to the development, modification or optimization of analytical methods that can solve these problems. When determining trace elements present in various samples, such as natural and waste water, biological samples and alloy samples, direct determination by various instrumental methods is often impossible due to the matrix effect and rather low concentration of metal ions in the sample. The atomic absorption method is one of the methods widely used for the determination of iron ions, which has such advantages as simplified sample preparation, low probability of contamination and loss of elements, increased analytical productivity, the detection limit of components in the analyzed mixture reduced by several orders of magnitude, and the ability to determine trace amounts of elements in small samples. The aim of the study was to develop a technique for the preliminary concentration of Fe (III) ions in waters of various origins using a sorbent immobilized with sulfosalicylic acid and their further determination by flame atomic absorption spectrometry. Sorbents obtained on the basis of polyacrylonitrile modified with polyethylene polyamine (PPF-1 and PPA-1) with sulfosalicylic acid immobilized on their surface were used for selective sorption of Fe (III) ions. Optimal conditions for the immobilization of sulfosalicylic acid on sorbents and the formation of complexes with Fe (III) ions were studied. The developed sorp-

tion-atomic absorption technique provided determination of low concentrations of Fe (III) ions in various waters. The use of PPF-1 as a sorbent with immobilized sulfosalicylic acid for pre-concentration of iron has a number of advantages compared to traditional atomic absorption procedure, i.e., the simplicity, high degree of iron extraction, high sensitivity and selectivity of iron determination, as well as a low cost. The detection limit of iron ions is 0.01 µg/L, S_r does not exceed 0.033.

Keywords: sorption-atomic-absorption spectroscopy; immobilization; sulfosalicylic acid; diffuse reflectance spectra; determination of iron (III).

Введение

Определение и мониторинг загрязняющих веществ в природной среде относятся к актуальным задачам из-за антропогенных воздействий на живые организмы. По этой причине большое количество публикаций посвящено разработке, модификации или оптимизации аналитических методов, способных решить эти задачи. Выбор подходящего метода анализа зависит от многих факторов, связанных с требуемыми пределами обнаружения, воспроизводимостью метода, имеющимся оборудованием, а также от потенциальных помех, обусловленных составом матрицы образца.

При определении микроэлементов в различных объектах, таких как природная и сточная вода, биологические образцы и образцы сплавов, прямое определение различными инструментальными методами часто невозможно из-за эффекта матрицы и низкой концентрации ионов металлов. Поэтому для понижения предела обнаружения и улучшения селективности определения микроэлементов часто требуется предварительное, в частности, сорбционное концентрирование или отделение микроэлементов от матрицы [1 – 4]. В этих случаях целесообразно применять сорбенты с иммобилизованными органическими реагентами [5 – 9], что улучшает аналитические параметры сорбентов и тем самым повышает чувствительность (в 10 – 100 раз) и селективность определения, а также сокращает время проведения анализа и позволяет определять ионы металлов в составе сложных смесей.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природных водах, где его среднее содержание колеблется в интервале 0,01 – 26 мг/л. Токсичность соединений железа для живых организмов в воде зависит от pH: в щелочной среде она возрастает. Большую опасность представляют сточные воды и шламы производств, связанных с переработкой железосодержащих продуктов [10 – 14].

Одним из широко используемых методов определения железа является атомно-абсорбционный с атомизацией в пламени, характеризующийся высокой чувствительностью, экспрессностью и селективностью определения [15].

Цель работы — разработка методики определения ионов Fe (III) в водах различного проис-

хождения методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) с предварительным концентрированием с использованием сорбентов с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для приготовления 0,0100 М (560 мкг/л) раствора Fe (III) в 5 %-ной HNO₃ использовали FeCl₃ · 6H₂O (чда).

Рабочие растворы перед применением готовили разбавлением стандартных бидистиллированной водой. Для хлорирования волокна и создания кислой среды использовали 0,1000 М стандартный раствор HCl. Стандартный 10 %-ный раствор сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислоты готовили точным взвешиванием 10,00 г реагента и растворением его в мерной колбе объемом 100 мл. При приготовлении раствора аммиака (1:1 по объему) смешивали равные части концентрированного аммиака и дистиллированной воды. Сорбенты массой ~0,2 г взвешивали на аналитических весах¹.

Оборудование. Использовали атомно-абсорбционный спектрометр Shimadzu AA-7700 (Япония), аналитические весы ABS 120-4N (Китай), pH-метр PHS-3E (Китай) с мешалкой MS7-H550-S. Качественный и количественный состав и топографию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-IT200LA (Япония). ИК-спектры волокон регистрировали с использованием спектрометра Bruker Invenio S-2021 методом ATR-FTIR в интервале частот 4000 – 400 см⁻¹. Количество закрепленного реагента и комплексов определяли методом спектроскопии диффузного отражения с использованием спектрофотометров EMC-30PC-UV (Германия) и Eye-One Pro (Китай).

Получение сорбентов и их подготовка. Использовали сорбенты в виде волокнистых нитей, полученных путем модификации полиэтиленполиамином (ПЭПА) полимера полиакрилонитрила (ПАН) (сорбенты ППФ-1 и ППА-1). Для синтеза ППА-1 волокна ПАН сначала активировали гидроксиламином, затем добавляли 50 %-ный

¹ Коростелёв П. П. Лабораторная техника химического анализа. — М.: Химия, 1981. — 312 с.

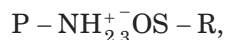
раствор ПЭПА при 100 °С в течение 3 ч. Волокно ППФ-1 получали добавлением, помимо этого, формальдегида и фосфористой кислоты [16 – 20].

Модификация сорбентов. ППФ-1 и ППА-1 (в виде волокнистой нити толщиной около 100 нм, площадью поверхности 30 – 100 г/м²) массой 0,2 г помещали в стакан емкостью 50,0 мл, выдерживали в 0,1 М HCl в течение 4 – 5 ч, промывали 2 – 3 раза бидистиллированной водой до нейтральной реакции, при этом сорбенты переходят в ионизированную анионообменную хлор-форму. Полученные препараты хранили в чашках Петри для последующих экспериментов.

Иммобилизация реагента. Для улучшения аналитических параметров полученных сорбентов на них иммобилизовали сульфосалициловую кислоту (ССК), образующую прочный комплекс с ионами железа (III).

ССК применяют в аналитической практике как реагент для обнаружения и выделения ионов металлов (Fe, Al, Be, Hg, Ti, Zr, Tl, U), а также как маскирующий агент для ряда ионов металлов и для определения ионов Fe, U, Be спектрофотометрическим методом².

Нами установлено, что ССК сорбируется на поверхности ППА-1 и ППФ-1 по механизму анионного обмена при значениях pH, соответствующих диссоциации сульфогруппы:



где P — полимерные сорбенты ППА-1 и ППФ-1; R — радикал ССК, содержащий сульфогруппу.

Ионообменный характер сорбции подтверждается повышением кислотности жидкой фазы.

Для иммобилизации реагента в стаканы емкостью 50 мл вносили 2 мл 10 %-ного раствора ССК, добавляли 0,2000 г сорбента, магнитной мешалкой перемешивали в течение 4 – 5 мин, затем промывали сорбент бидистиллированной водой.

Проведение сорбции. В химические стаканы вносили по 10 мл растворов образцов, добавляли по 2 мл универсального буферного раствора, помещали сорбенты массой 0,2000 г с иммобилизованной ССК и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 10 мин. Затем сорбент промывали бидистиллированной водой и хранили в чашках Петри для последующего использования.

Статическую обменную емкость сорбента (СОЕ) для иона Fe³⁺, мг/г, рассчитывали методом

насыщения при экспериментально выбранных условиях по формуле:

$$COE(Fe^{3+}) = \frac{C_1 - C_2}{m} V,$$

где C₁ и C₂ — концентрации ионов железа (III) в исходном растворе и фильтрате соответственно, мг/мл; V — объем фильтрата, мл; m — масса сорбента, г.

Отбор проб. В качестве объектов исследования были взяты образцы технологических сточных вод в производственной зоне Навоийской области согласно ГОСТ 31861–2012³. После фильтрования образцов воды и доведения значения pH до 2 – 2,5 их можно хранить в холодильнике при 5 °С в течение месяца.

Методика сорбционно-атомно-абсорбционно-го определения ионов Fe (III). Разработанная методика определения ионов железа (III) включает следующие стадии: пробоподготовка — перевод определяемого элемента в ионную форму, устранение мешающих ионов; проведение иммобилизации — активация сорбента ППФ-1 и иммобилизация на нем сульфосалициловой кислоты; сорбционное концентрирование — проведение сорбции ионов Fe (III) при оптимальных условиях (pH, время, количество сорбента, концентрация реагента); десорбция — извлечение металла из сорбента 5 %-ным раствором HNO₃; определение ионов Fe (III) в элюате методом ПААС.

Обсуждение результатов

Изучали ИК-спектры иммобилизованной ССК и комплекса иона Fe (III) с иммобилизованной ССК на сорбенте ППФ-1. Из результатов ИК-спектроскопических исследований видно, что после иммобилизации ССК на ППФ-1 в его спектре наблюдаются новые полосы поглощения в областях 3053 см⁻¹, соответствующей связи –C–H (sp²), и 1609 см⁻¹, соответствующей связи –C–C ароматического кольца, колебания в области 1309 см⁻¹, соответствующей связи –C–O карбоксильной группы, и уширение в области 3275 см⁻¹, соответствующее OH⁻ группе, что позволяет сделать вывод об иммобилизации ССК на сорбенте ППФ-1 (рис. 1). При взаимодействии иммобилизованной ССК с ионами железа происходит их сорбция с образованием комплекса: в ИК-спектре появляется новая полоса поглощения в области 670 – 534 см⁻¹, характерная для связи –O–Fe (рис. 2). Результаты ИК-спектроскопических исследований образования комплекса ионов Fe (III) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой приведены в табл. 1.

² Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.

³ ГОСТ 31861–2012. МГС: Вода. Общие требования к отбору проб. — М.: Стандартинформ, 2019.

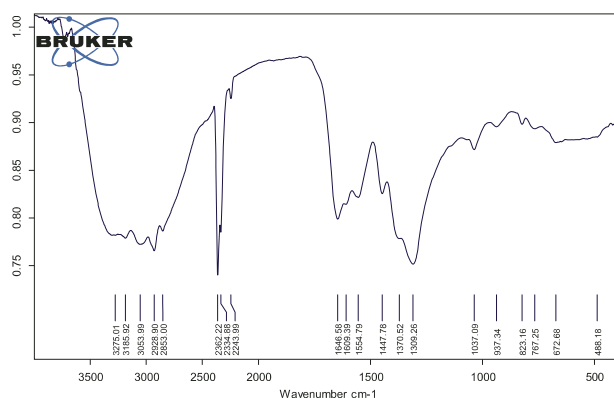


Рис. 1. ИК-спектр волокон ППФ-1 с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой

Fig. 1. IR spectrum of PPF-1 fibers with immobilized sulfosalicylic acid

Для характеристики химической структуры полученных волокон с иммобилизованной ССК исследовали их элементный состав до и после сорбции ионов железа с помощью сканирующего электронного микроскопа (табл. 2). Полученные результаты показали, что сорбенты содержат атомы азота, придающие им анионообменные свойства. Иммобилизация ССК протекает в большей степени на волокне ППФ-1 (рис. 3, а, б), чем на ППА-1, и сорбция железа на ППФ-1 значительно выше. После иммобилизации ССК на этих

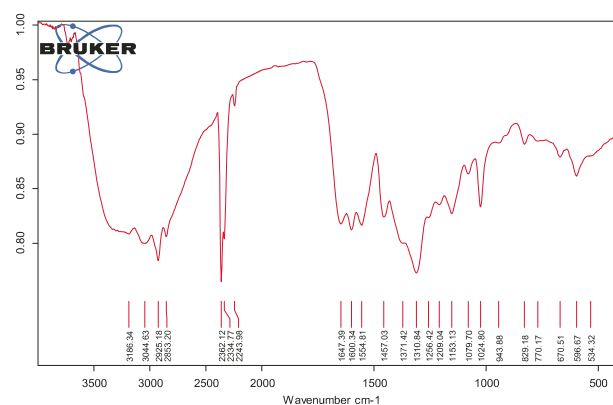


Рис. 2. ИК-спектр комплекса Fe (III) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой на сорбенте ППФ-1

Fig. 2. IR spectrum of Fe (III) complex with immobilized sulfosalicylic acid on PPF-1 sorbent

волокнах наблюдается существенное изменение состава: в волокне ППФ-1 появляются новые элементы (S — 3,29 %), которые входят в состав ССК. Железо распределено на волокне равномерно (см. рис. 3, в), что свидетельствует о том, что произошла хемосорбция, а содержание железа на сорбенте составляет 10,28 % (см. табл. 2). При этом изменяется цвет волокна от бесцветного до красно-бурого.

Можно также увидеть значительные изменения на поверхности волокна (рис. 3, б), указы-

Таблица 1. Результаты ИК-спектроскопических исследований образования комплекса ионов Fe (III) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой

Table 1. Results of IR spectroscopic studies of complexation of Fe (III) ions with immobilized sulfosalicylic acid

Функциональная группа	$\nu_{\text{ППФ-1}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ППФ+ССК}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ППФ+ССК+Fe}}, \text{cm}^{-1}$
—OH	3245,10	3184	3186
—CH ₂ —	2928 – 2849	3030 – 2848	3044 – 2853
—P—H	2362	2362	2362
—P—O	1448	1448	1457
—N—H	1642	1627 – 1579	1647 – 1554
—C—H (Ar)	—	3053	3044
—C—O	—	1309	1310
—C=C— (Ar)	—	1609 – 1554	1600 – 1554
—S=O	—	1037	1079
—O—Me	—	—	670 – 534

Таблица 2. Результаты элементного анализа (%) волокна ППФ-1 с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-IT200LA ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 2. Results of the elemental analysis of PPF-1 fiber (% wt.) using a JEOL JSM-IT200LA scanning electron microscope ($n = 3$; $P = 0.95$)

Сорбент	C	N	O	Cl	S	Fe
ППФ-1 + Fe (III)	40,07 ± 0,05	33,13 ± 0,10	20,68 ± 0,08	5,10 ± 0,02	—	1,02 ± 0,02
ППФ-1+ ССК	44,81 ± 0,04	23,79 ± 0,07	24,06 ± 0,06	4,03 ± 0,02	3,29 ± 0,01	—
ППФ-1+ ССК + Fe (III)	32,92 ± 0,03	12,80 ± 0,07	31,11 ± 0,06	10,10 ± 0,01	2,79 ± 0,01	10,28 ± 0,02

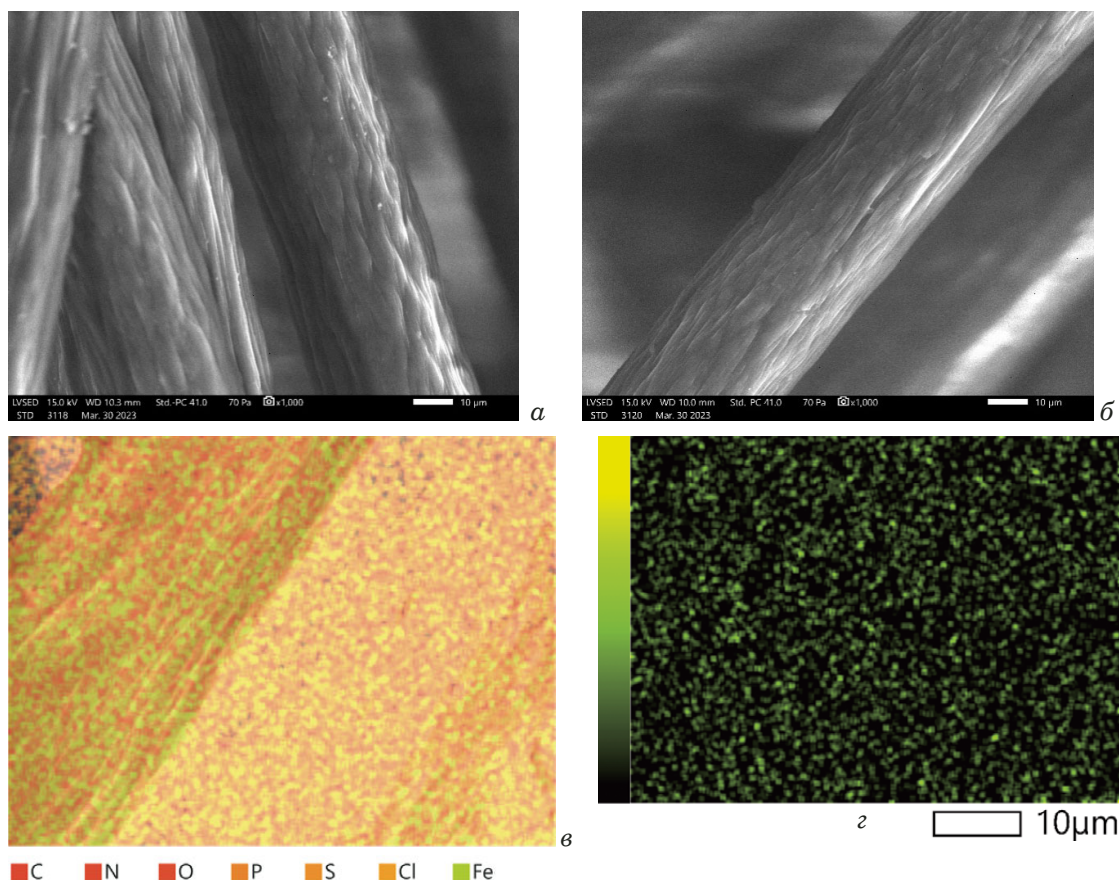


Рис. 3. Электронные микрофотографии волокон ППФ-1 после иммобилизации сульфосалициловой кислоты (а); абсорбции Fe (III) (б); вид распределения на поверхности волокон различных элементов (в) и Fe (III) (г)

Fig. 3. Electron micrographs of PPF-1 fibers after immobilization with sulfosalicylic acid (a); absorption of Fe (III) (b); type of distribution on the fiber surface of various elements (c) and Fe (III) (d)

вающие на взаимодействие ионов металла с реагентом. Изучили зависимость от длины волны функции Кубелки – Мунка $F(R)$ сорбентов в отсутствие и в присутствии на них иммобилизованного реагента и его комплекса с ионами железа.

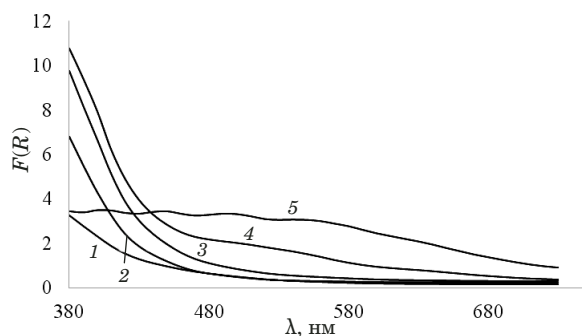


Рис. 4. Спектры диффузного отражения: 1 — волокна ППА-1; 2 — волокна ППФ-1; 3 — ППА-1 с иммобилизованной ССК; 4 — ППФ-1 с ССК; 5 — ППФ-1 с ионами Fe (III) без иммобилизации ССК

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra: 1 — PPA-1; 2 — PPF-1 fibers; 3 — PPA-1 with SSaI; 4 — PPF-1 with SSaI; 5 — PPF-1 with Fe (III) ions without immobilization

Предварительные исследования методом спектроскопии диффузного отражения по выбору наилучшего сорбента показали, что наибольшее диффузное отражение при иммобилизации ССК достигается при использовании полиэтиленполиамины, модифицированного фосфористой кислотой (ППФ-1) (см. рис. 4).

Спектры диффузного отражения ССК с ионами Fe (III) в твердой фазе имеют максимумы в области 500 нм. Молекула реагента содержит группы –ОН и –СООН, которые образуют связи с Fe (III), приписываемые анионному бис-комплексу (II), имеющему красно-бурую окраску. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Влияние значения pH на сорбцию. Кислотность среды влияет на сорбцию металлов на модернизированных волокнах, так как от нее зависит реакционная способность функциональных групп сорбента и реагента, и, как следствие, определяет селективность иммобилизованного реагента по отношению к компонентам раствора. В зависимости от pH образуются различные комплексы металлов, например, ион Fe (III) образует с ССК несколько комплексов: моносальсифидат розовато-бурого цвета (pH 1,8 – 2,5), дисуль-

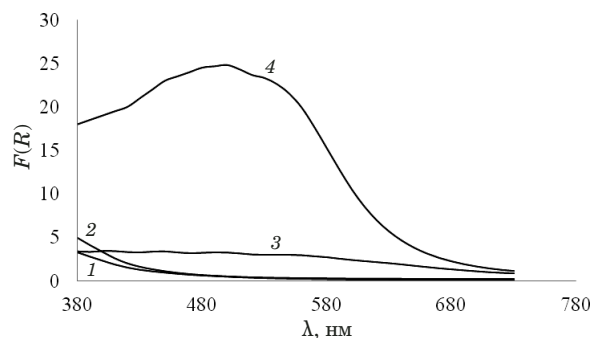


Рис. 5. Спектры диффузного отражения сорбентов ППФ-1 (1) и ППФ-1 (2) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой, ППФ-1 с ионами Fe (III) без иммобилизации (3) и иммобилизованным комплексом сульфосалициловой кислоты с Fe (III) (4)

Fig. 5. Diffuse reflectance spectra of sorbents PPF-1 (1) and PPF-1 (2) with immobilized sulfosalicylic acid; PPF-1 with Fe (III) ions without immobilization (3), and immobilized complex of sulfosalicylic acid with Fe (III) (4)

фосалицилат бурого цвета (pH 4 – 8), трисульфосалицилат желтого цвета (pH 8 – 11). Было изучено влияние pH на образование комплекса в диапазоне от 2 до 9. Наибольшая степень извлечения железа соответствует значению pH 3 – 5 (рис. 6).

Влияние массы сорбента. При оптимальных значениях pH изучили зависимость степени извлечения ионов Fe (III) от массы волокна сорбента в диапазоне 100 – 400 мг (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что количественное выделение железа достигается при массе сорбента 200 – 300 мг, которая и была выбрана для последующих исследований.

Влияние времени контакта фаз на сорбцию. Изучили зависимость степени сорбции Fe (III) на сорбенте ППФ-1, который оказался более перспективным для выделения железа, от времени контакта фаз в диапазоне 1 – 30 мин. Полученные результаты показали, что сорбция Fe (III) в течение 10 мин достигает 96 %, это время было выбрано для последующих исследований.

Влияние условий элюирования на разделение. Поскольку сорбция Fe (III) при pH < 2 незначительна, элюирование проводили в слабокислой среде. Для десорбции Fe (III) использовали различные концентрации и объемы HNO₃ (табл. 3). Результаты показали, что 15,0 мл 0,5 М HNO₃ достаточно для полного элюирования ионов Fe (III) при перемешивании в течение 30 мин. Поэтому в последующих экспериментах в качестве элюента применяли HNO₃ указанных концентраций и объема.

Важным фактором, определяющим сорбционную способность, является обменная емкость сорбента. Для ее определения через 200 мг сорбента пропускали по 10 мл растворов Fe (III) с концен-

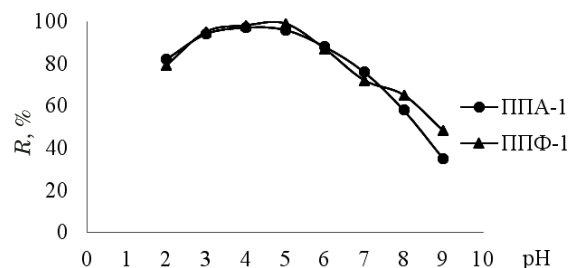


Рис. 6. Зависимость степени извлечения Fe (III) от pH (концентрация Fe (III) — 560 мкг/л, $m_{\text{сорб}}$ — 200 мг, t = 10 мин, T = 25 °C)

Fig. 6. Dependence of Fe (III) recovery on pH (concentration of Fe (III) — 560 µg/L, m_{sorb} — 200 mg, t = 10 min, T = 25 °C)

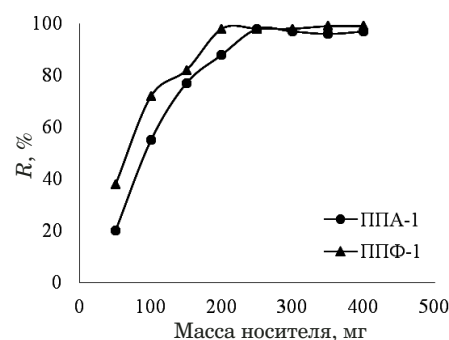


Рис. 7. Зависимость степени извлечения Fe (III) от массы сорбента (условия эксперимента те же, что и на рис. 6)

Fig. 7. Dependence of Fe (III) recovery on the amount of fiber (experimental conditions are the same as in Fig. 6)

трацией 50 – 500 мкг/л при pH 6,0 в течение 2 ч. Приведенные на рис. 8 зависимости обменной емкости ППФ-1 и ППА-1 от концентрации Fe (III) показали, что для указанных сорбентов ее максимальные значения составляют 15 и 8 мг-экв/г соответственно. Таким образом, вновь наиболее перспективным сорбентом для выделения железа оказался ППФ-1.

Регенерация сорбентов. Для удаления ионов железа с волокнистого сорбента десорбцию про-

Таблица 3. Зависимость степени десорбции ионов Fe (III) от концентрации и объема HNO₃

Table 3. Dependence of Fe (III) desorption degree on the concentration and volume of elution solution (HNO₃)

Концентрация HNO ₃ , моль/л	Объем HNO ₃ , мл	Степень десорбции Fe (III), %
0,5	5,0	85
0,5	10,0	96
0,5	15,0	98
0,5	20,0	98
0,75	10,0	98
1,0	10,0	98

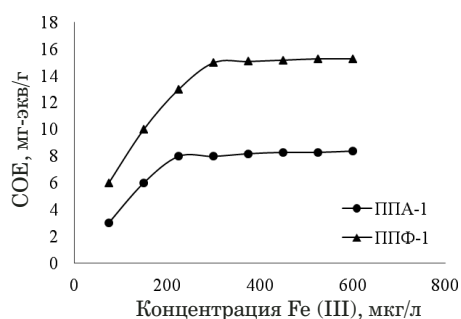


Рис. 8. Зависимость статистической обменной емкости сорбентов от концентрации Fe (III)

Fig. 8. Dependence of the statistical exchange capacity of sorbents on the concentration of Fe (III)

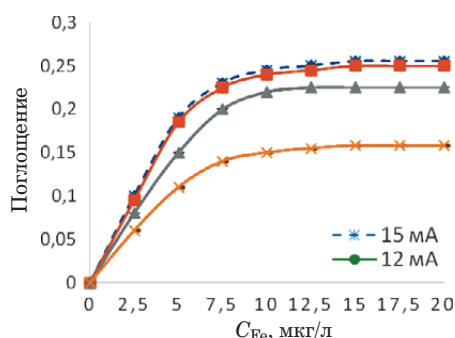


Рис. 9. Зависимость аналитического сигнала от концентрации железа при различном токе питания лампы с полым катодом

Fig. 9. Dependence of the analyte signal on the iron concentration at different supply currents of a hollow cathode lamp

водили 0,2 М HNO_3 в течение 1 ч. Затем сорбент промывали бидистиллированной водой до достижения нейтрального pH. Погрешность результатов трижды повторенных экспериментов составила $<5\%$. Сорбент ППФ-1 показал лучшую стабильность и возможность повторного использования для извлечения Fe (III).

Влияние посторонних ионов. Изучили влияние различных катионов и анионов на сорбцию Fe (III) на сорбенте с иммобилизованной ССК. Предел допустимой концентрации мешающих ионов установили как их количество, при котором возможно извлечение не менее 90 % железа (установленные возможные избытки указаны далее в скобках). Результаты показали, что ионы Na^+ (200), K^+ (300), NH_4^+ (100), Ca^{2+} (50), Mg^{2+} (50) не оказывают значительного влияния на концентрирование и определение ионов Fe (III). Это объясняется низкой адсорбционной способностью или меньшей скоростью взаимодействия мешающих ионов с ССК. Видно, что наличие многих сопутствующих ионов не влияет на извлечение Fe (III) в выбранных условиях ($\text{pH} = 2 - 2,5$, $t = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{сорб}} = 200$ мг; $V_R = 10$ мл).

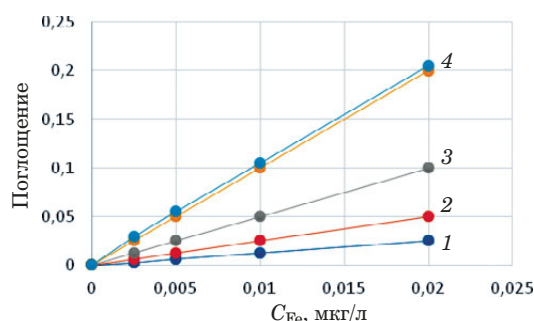


Рис. 10. Зависимость аналитического сигнала от концентрации при сорбционно-атомно-абсорбционном определении железа для различного времени концентрирования: 1 — 0 мин; 2 — 1 мин; 3 — 5 мин; 4 — 7 мин

Fig. 10. Calibration curves for iron determination by FAAS at a different preconcentration time: 1 — 0 min; 2 — 1 min; 3 — 5 min; 4 — 7 min

Выбор условий определения железа методом ПААС. Для достижения высокого разрешения аналитической резонансной линии железа 243,8 нм при его определении изменяли ширину щели монохроматора. Эксперименты показали, что при определении железа в сложных смесях при ширине щели монохроматора 1 нм повышалась воспроизводимость аналитического сигнала, но проявлялось влияние мешающих элементов, а при более широкой щели монохроматора понижался коэффициент чувствительности. В результате выбрали более узкую щель 0,2 нм и провели коррекцию фона.

Для определения железа была выбрана горючая смесь ацетилен – воздух. При применении этой смеси существенное влияние на аналитический сигнал оказывала лимонная кислота, используемая в составе буферного раствора для сорбции. Для понижения ее влияния добавляли H_3PO_4 .

Изучили также зависимость аналитического сигнала железа от его концентрации при разных значениях тока питания лампы с полым катодом в диапазоне от 5 до 15 мА (рис. 9). Видно, что при увеличении тока лампы улучшалась воспроизводимость результатов анализа, но понижалась чувствительность. В качестве оптимального для определения железа был выбран ток 12 мА.

Характерные зависимости аналитического сигнала от концентрации Fe (III) в оптимальных условиях проведения анализа при различном времени концентрирования приведены на рис. 10.

Как видно из рис. 10, повышение времени концентрирования приводит к пропорциональному увеличению угла наклона градуировочной зависимости и, соответственно, повышению чувствительности определения железа в растворе. При более длительном концентрировании аналитический сигнал мало изменялся, что стало осно-

Таблица 4. Результаты определения железа в образцах вод сорбционно-атомно-абсорбционным методом с использованием сорбента ППФ-1 ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 4.** Results of iron determination in water samples by the sorption-atomic-absorption method using the PPF-1 sorbent ($n = 3$; $P = 0.95$)

Введено Fe (III), мкг/л	Водопроводная вода		Вода из скважины		Сточная вода	
	Найдено железа, мкг/л	Степень извлечения Fe (III), %	Найдено Fe (III), мкг/л	Степень извлечения железа, %	Найдено Fe (III), мкг/л	Степень извлечения железа, %
0	0,25 ± 0,1	—	1,0 ± 0,14	—	1,3 ± 0,3	—
10,0	10,2 ± 0,2	98 ± 1	11,1 ± 0,2	98 ± 2	11,4 ± 0,1	97 ± 1
20,0	20,3 ± 0,2	99 ± 1	21,1 ± 0,2	98 ± 1	22,1 ± 0,2	97 ± 1

вой для выбора оптимального времени концентрирования 7 мин.

Уравнение градуировочной зависимости для определения железа методом ААС с атомизацией в пламени и сорбционным концентрированием имеет вид: $y = 0,0607x + 0,001$ ($R^2 = 0,989$).

Диапазон определяемых содержаний железа составляет 0,005 – 4 мкг/мл, значение предела обнаружения железа, рассчитанное по 3s-критерию, составило 0,01 мкг/л, относительное стандартное отклонение не превышало 0,033. Эти значения являются достаточными для определения следовых количеств ионов Fe (III) в объектах окружающей среды.

Определение железа в реальных образцах вод. Разработанную методику с использованием сорбента ППФ-1 применили для определения железа в образцах водопроводной, природной и сточной вод (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что достигнутые степени извлечения железа 97 – 99 % были достаточными для определения его следовых количеств в проанализированных пробах воды.

Заключение

Полимерное волокно ППФ-1 с иммобилизованной на его поверхности сульфосалициловой кислотой хорошо зарекомендовало себя в качестве сорбента для предварительного концентрирования железа (III) с его последующим определением методом ААС с атомизацией в пламени. Разработанная методика дает возможность определять низкие концентрации ионов Fe (III) в водах различного происхождения с пределом обнаружения 0,01 мкг/л. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,005 – 4 мкг/мл, S_r не превышает 0,033.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Campos R. C., Santos H. R., Grinberg P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using threecomponent solutions / Spectrochim. Acta. Part B. 2002. Vol. 57. N 1. P. 15 – 28. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00362-7

2. Pourreza N., Zavvar Mousavi H. Solid phase preconcentration of iron as methylthymol blue complex on naphthalene-tetraoctylammonium bromide adsorbent with subsequent flame atomic absorption determination / Talanta. 2004. Vol. 64. N 1. P. 264 – 267. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.02.006
3. Pourjavid M. R., Arabieh M., Yousefi S. R., Sehat A. A. Interference free and fast determination of manganese (II), iron (III) and copper (II) ions in different real samples by flame atomic absorption spectroscopy after column graphene oxide-based solid phase extraction / Microchem. J. 2016. Vol. 129. P. 259 – 267. DOI: 10.1016/j.microc.2016.07.008
4. Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Dmitrienko S. G., Morosanova E. I. Sorption preconcentration of microcomponents for the chemical analysis / Rus. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 1. P. 37 – 60. DOI: 10.1070/RC2005v074n01ABEH000845
5. Liu Y., Liang P., Guo L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 2005. Vol. 68. N 1. P. 25 – 30. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.04.035
6. Roldan P. S., Alcántara I. L., Padilha C. C. F., Padilha P. M. Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups / Fuel. 2005. Vol. 84. N 2 – 3. P. 305 – 309. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.08.001
7. Çekiç S. D., Filik H., Apak R. Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions / Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 505. N 3. P. 15 – 24. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00211-3
8. Dogan C. E., Akcin G. Sorption and Desorption of Lead on 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol Immobilized Silica Gel by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) / Instrum. Sci. Technol. 2008. Vol. 36. P. 476 – 492. DOI: 10.1080/10739140802234907
9. Madusmanova N. K., Khalilova L. M., Zhumaeva E. Sh., et al. Nitrosonaphthol derivatives as analytical reagents for cobalt ions / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 1. P. 26 – 34. DOI: 10.1134/S1061934822010099
10. Tewari P. K., Singh A. K. Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) / Talanta. 2001. Vol. 53. N 4. P. 823 – 833. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00572-5
11. Pourreza N., Hoveizavi R. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination / Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 549. N 1 – 2. P. 124 – 128. DOI: 10.1016/j.aca.2005.06.037
12. Akl M. A., Kenawy I. M., Lasheen R. R. Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems / Microchem. J. 2004. Vol. 78. N 2. P. 143 – 156. DOI: 10.1016/j.microc.2004.03.019

13. **Yebra-Biurrun M. C., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera M. P., Barciela-Alonso M. C.** Determination of trace metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration / *Anal. Chim. Acta*. 1995. Vol. 303. N 2 – 3. P. 341 – 345. DOI: 10.1016/0003-2670(94)00509-K
14. **Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B.** Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2003. V. 485. N 2. P. 221 – 232. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00416-1
15. **Narin I., Soylak M., Elçi L., Doğan M.** Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column / *Talanta*. 2000. Vol. 52. N 6. P. 1041 – 1046. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00468-9
16. **Ashirov M. A., Yusupova M. R., Akhmadjanov U. G., et al.** Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a new efficient analytical reagent for Hg(II) determination / *Anal. Bioanal. Chem.* Res. 2023. Vol. 10. N 2. P. 135 – 148. DOI: 10.22036/ABCR.2022.357823.1817
17. **Bekchanov D., Kawakita H., Mukhamediev M., et al.** Sorption of cobalt (II) and chromium (III) ions to nitrogen- and sulfur-containing polyampholyte on the basis of polyvinylchloride. / *Polym. Adv. Technol.* 2021. Vol. 32. N 7. P. 2700 – 2709. DOI: 10.1002/pat.5209
18. **Bekchanov D., Mukhamediev M., Lieberzeit P., et al.** Polyvinylchloride-based anion exchanger for efficient removal of chromium (VI) from aqueous solutions / *Polym. Adv. Technol.* 2021. Vol. 32. N 10. P. 3995 – 4004. DOI: 10.1002/pat.5403
19. **Madatov U., Rakhimov S., Shahidova D., et al.** A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N, N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022. Vol. 102. DOI: 10.1080/03067319.2022.2154665
20. **Madusmanova N. K., Smanova Z. A., Zhuraev I. I.** Properties of the new analytical reagent 2-hydroxy-3-nitrosonaphthaldehyde / *J. Anal. Chem.* 2020. Vol. 75. N 1. P. 135 – 139. DOI: 10.1134/S1061934820010104

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-31-43>

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНОЙ МЕТОДИКИ ИДЕНТИФИКАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© Галина Ивановна Бебешко^{1*}, Георгий Георгиевич Омелянюк^{1,2,3,4},
Ольга Викторовна Самойлова¹, Александр Иванович Усов^{1,3}

¹ Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации (РФЦЭС), Россия, 109028, Москва, Хохловский пер., д. 13, стр. 2; *e-mail: 109382@mail.ru

² Российский университет дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6; e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru

³ МГТУ им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; e-mail: a.usov@sudexpert.ru

⁴ МГУ имени М. В. Ломоносова, факультет почвоведения, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12

*Статья поступила 10 сентября 2023 г. Поступила после доработки 16 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

В рамках судебной экспертизы нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов предложен новый подход к установлению принадлежности автомобильных бензинов общему/различному идентификационному множеству. Разработана методика идентификации бензинов с использованием результатов хроматографического определения контролируемых показателей и последующей оценки результатов для попарно сравниваемых образцов по установленным критериям. В качестве контролируемых показателей, определяемых по стандартизованным методикам, выбраны значения исследовательского октанового числа (ОЧИ), концентраций групп углеводородов (парафины, изопарафины, арены, нафтены, олефины) и оксигенатов. Использовали аппаратно-программный комплекс «Хроматэк-Кристалл 5000», включающий программу обработки данных «Хроматэк-ДНА». Установлены оценочные критерии или правила принятия решения по вопросам, поставленным перед экспертом, для отнесения бензинов к одному товарному наименованию (родовое множество), одной технологии производства (групповое множество) или общему источнику происхождения (одна партия продукции, резервуар хранения и т.п.). Надежность методики оценивали посредством ее валидации, которая состояла из трех этапов. Применяли коллекцию автомобильных бензинов марки Аи-92, отобранных на АЗС четырех нефтяных компаний в течение шести месяцев 2022 г. в различных районах Москвы. На первом этапе исполнитель анализировал в разное время по 12 аликвот каждого из четырех образцов бензинов (образцы, принадлежащие ранее общему объему). Установлено, что показатели качества предлагаемой методики (СКО повторяемости и воспроизводимости, расширенная неопределенность, пределы повторяемости и воспроизводимости) для каждого из определяемых контролируемых показателей не превышают допустимых погрешностей, установленных стандартизованными методиками. На втором этапе эксперимента исполнитель скомбинировал 12 исследуемых образцов в четыре группы каждого производителя (одна технология производства) по три образца разной даты изготовления (разные партии). Сравнивая расхождения измеренных значений одноименных контролируемых показателей между парами образцов внутри групп и расхождение средних показателей между парами групп, исполнитель выявил бензины, изготовленные по одинаковой технологии, а также бензины, произведенные по одной технологии, но в разное время (различные партии), и с вероятностью 95 % бензины, имеющие общее происхождение (принадлежащие ранее общему объему). Выводы валидационного исследования совпали с исходными данными об образцах, что служит подтверждением правильности разработанных критериев сравнения. На третьем этапе (слепое испытание) исполнитель исследовал семь образцов бензинов неизвестного состава: результаты слепого испытания были признаны удовлетворительными. Таким образом, результаты валидации свидетельствуют о пригодности методики для решения судебно-экспертных задач идентификации автомобильных бензинов и о достаточной для реализации методики компетентности исполнителя.

Ключевые слова: автомобильные бензины; газожидкостная хроматография; общее/различное идентификационное множество; валидация; показатели качества методики; оценочные критерии; слепое испытание.

ASSESSING THE RELIABILITY OF THE FORENSIC TECHNIQUE FOR THE IDENTIFICATION STUDY OF MOTOR GASOLINE USING GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

© Galina I. Bebeshko,^{1*} Georgii G. Omel'yanyuk,^{1,2,3,4}
Olga V. Samoilova,¹ Aleksandr I. Usov^{1,3}

¹ Russian Federal Centre of Forensic Science of Ministry of Justice of the Russian Federation (RFCFS), 13-2, Khokhlovsky per., Moscow, 109028, Russia; *e-mail: 109382@mail.ru

² Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6, Miklukho-Maklaya ul., Moscow, 117198, Russia; e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru

³ Bauman Moscow State Technical University, 5-1, 2nd Baumanskaya ul., Moscow, 105055, Russia; e-mail: a.usov@sudexpert.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Soil Science, 1-12, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

Received September 10, 2023. Revised October 16, 2023. Accepted October 25, 2023.

A new approach to solving the problems of forensic examination of petroleum products, fuels and lubricants associated with establishing whether motor gasoline belongs to a common/different identification set is proposed. A methodology for the identification of gasoline using quantitative results of chromatographic determination of controlled parameters and subsequent evaluation of the results in pairwise compared samples according to the established criteria. The following parameters were selected as controlled indicators: values of research octane number (RON), concentrations of hydrocarbon groups (paraffins, isoparaffins, arenes, naphthenes, olefins) and oxygenates. Their determination was carried out using standardized methods. We used the hardware and software complex of a Chromatek-Crystal 5000 series, including the Chromatek-DHA data processing program. Estimated criteria or decision-making rules regarding the issues posed to an expert were determined to classify gasoline under one product name (generic set), one production technology (group set) or a common source of origin (one production batch, storage tank, etc.). The reliability of the method was assessed using a validation procedure consisted of three stages. We used a collection of AI-92 motor gasoline, selected at gas stations of four oil companies during six months of 2022 in various districts of Moscow. At the first stage, the performer analyzed 12 aliquots of each of four gasoline samples (samples that previously belonged to the common volume) at different times. It was established that the quality indicators of the proposed methodology (standard deviation of the repeatability and reproducibility, expanded uncertainty, limits of the repeatability and reproducibility) for each of the determined controlled indicators did not exceed the permissible errors established by standardized methods. At the second stage of the experiment, the performer combined 12 test samples into four groups from each manufacturer (one production technology) with three samples of different production times (different batches). By comparing the discrepancies in the measured values of the same controlled indicators between pairs of samples within groups and the discrepancy in average indicators between pairs of groups, the contractor identified gasolines manufactured using the same technology; gasolines produced by the same technology, but at different times (different batches) and, with a probability of 95%, gasolines having a common source of origin (previously belonging to a common volume). The conclusions of the validation study matched the original data on the samples, which confirmed the correctness of the developed comparison criteria. At the third stage (blind test), the performer examined seven gasoline samples of, information about the composition and properties of which was not provided to him. The results of the blind test were considered satisfactory. Thus, the validation results indicate the suitability of the methodology for solving forensic identification problems in relation to motor gasoline and the competence of the performer sufficient for implementation of the methodology.

Keywords: motor gasoline; gas-liquid chromatography; common/different identification set; validation; quality indicators of the method; evaluation criteria; blind test.

Введение

Автомобильный бензин — это бензин для применения в двигателях наземной техники [1], который представляет собой сложную смесь легколетучих углеводородов, получаемую разделением сырой нефти на фракции и их компаундированием в процессе переработки. Товарный бензин состоит из сотен углеводородов с числом атомов углерода от C_3 до C_{13} , выкипающих в пределах 30 – 250 °C, к которым также могут быть добавлены оксигенаты (спирты, простые эфиры). Индивидуальные углеводороды для интерпретации состава подразделяют на условные

фракции или группы: парафины, изопарафины, нафтены, олефины и ароматические углеводороды (арены) [2].

Одним из основных эксплуатационных свойств бензина является октановое число (ОЧ) — показатель, указывающий по эталонной шкале детонационную стойкость и соответствующую марку автомобильного бензина [1]. Для определения ОЧ существуют два стандартизованных метода, основанных на использовании установок, имитирующих работу двигателя внутреннего сгорания: моторный [3] и исследовательский [4].

Октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ) — показатель детонационной стойкости, полученный путем сравнения интенсивности детонации испытуемого топлива с детонацией эталонных топлив в стандартизованном двигателе при стандартизованных условиях испытания.

Альтернативой стандартизованным служат расчетные методы [5 – 13], не использующие узкоспециализированного оборудования и основанные на математическом учете разных свойств бензина, таких как состав, спектр поглощения, диэлектрическая проницаемость и др.

Нефтеперерабатывающие предприятия производят одноименную продукцию (бензины одной марки, одинакового диапазона ОЧИ), однако различия химического состава используемого сырья (нефти) и применяемых в процессе ее переработки технологических процессов (прямогонная фракция, крекинг, риформинг и др.) обуславливают различия бензинов по составу.

В рамках уголовного судопроизводства периодически возникает необходимость исследования бензинов для установления фактических данных и обстоятельств по делам о хищениях, фальсификации, террористической деятельности и др. В рамках гражданского процесса нередко приходится устанавливать связь выхода из строя автомобильной техники и используемого топлива, приобретенного на конкретной АЗС.

Для решения судебно-экспертных задач по установлению принадлежности исследуемых образцов бензинов общему/различному идентификационному множеству в РФЦСЭ разработана методика «Идентификационное исследование автомобильных бензинов методом газожидкостной хроматографии с использованием программного обеспечения Хроматэк-ДНА».

В предлагаемой методике для хроматографического определения компонентного состава бензина использовали российский ГОСТ [14], а для определения расчетного ОЧИ — белорусский стандарт [15] (оба — с программным обеспечением «Хроматэк-ДНА»).

Расчетные методы определения октанового числа, в том числе основанные на результатах определения состава хроматографическим методом с программным обеспечением для автоматизированной обработки данных, не являются арбитражными в отношении ОЧИ. Получаемые в ходе реализации предлагаемой методики расчетные значения ОЧИ используют исключительно в качестве параметра для сравнения бензинов в отправной точке процесса исследования.

Сущность методики. Методика заключается в сравнительном исследовании образцов бензинов по контролируемым показателям — значениям ОЧИ, содержанию групп углеводородов (пара-

фины, изопарафины, арены, нафтены, олефины) и оксигенатов. Контролируемые показатели устанавливаются в результате количественного газожидкостного хроматографического анализа, заключающегося в разделении бензина на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой в потоке гелия с последующей регистрацией пиков углеводородов пламенно-ионизационным детектором и автоматизированной обработкой полученной информации.

Оценочные критерии или правила принятия решения. Представленные для исследования образцы бензинов сравнивают попарно; если образцов больше двух, то каждый образец сравнивают с каждым из остальных. Сравнение проводят следующим образом. Вначале образцы сравнивают по значению ОЧИ, которое указывает на товарное наименование бензина (Аи-80, Аи-92, Аи-95 и др.).

По стандартизованной методике [15] границы абсолютной погрешности расчетного определения ОЧИ хроматографическим методом Δx составляют $\pm 2,0$ ед., т.е. доверительный интервал измерений составляет ОЧИ $\pm 2,0$ ед., и ему соответствует 95 %-ная доверительная вероятность. Если доверительные интервалы найденных значений ОЧИ перекрываются (имеют хотя бы одну общую точку), то сравниваемые образцы с вероятностью 95 % имеют общий признак, в данном случае — родовой (совпадают по наименованию). Перекрывание имеет место, когда максимальное значение или верхняя граница интервала для одного образца $\geq$ минимального значения или нижней границы интервала для другого.

Установлены следующие критерии сравнения по значению ОЧИ:

если диапазоны значений ОЧИ $\pm 2,0$ ед. сравниваемой пары бензинов не перекрываются, то образцы бензинов не имеют общей родовой принадлежности, и сравнительное исследование такой пары бензинов завершают;

если диапазоны значений ОЧИ $\pm 2,0$ ед. сравниваемой пары бензинов имеют хотя бы одну общую точку (перекрываются), то образцы бензинов имеют общую родовую принадлежность и образцы, отнесенные к бензинам одинакового наименования, далее сравнивают по качественному и количественному составу оксигенатов.

Оксигенаты — беззольные органические соединения, содержащие кислород, такие как спирт или простой эфир, которые используют в качестве добавки к топливу [16]. Техническим регламентом таможенного союза [17] допускается при производстве автомобильных бензинов использование в качестве октаноповышающих добавок низших спиртов (этанол, изопропанол, изобутанол и др.) и простых эфиров (метил-трет-бутиловый эфир — МТБЭ; тетраамиловый

эфир — ТАМЭ и др.) как в виде индивидуальных соединений, так и в различных сочетаниях (например, МТВЭ + ТАМЭ или МТВЭ + изобутанол). При этом максимальное содержание спиртов в бензине ограничено 10 % об., эфиров — 15 % об.

Разный качественный состав оксигенатов в сравниваемых бензинах свидетельствует о том, что они изготовлены по различным технологиям, т.е. не имеют общей групповой принадлежности.

Под технологией понимают набор технологических процессов переработки нефти, продукты которых использованы для получения конечного продукта — товарного автомобильного бензина с заданными детонационными свойствами [18].

Для удобства сравнения бензинов с одинаковым качественным составом оксигенатов весь интервал содержаний оксигенатов от 0 до 15 % об. разделяют на три условные диапазона (% об.): I — менее 1; II — от 1 до 10 включительно; III — больше 10.

Установлены следующие критерии сравнения бензинов по содержанию оксигенатов:

если содержание оксигенатов одинакового качественного состава в сравниваемых бензинах одного наименования находится в разных диапазонах концентраций и при этом разница между содержанием оксигенатов больше 20 % отн., то они изготовлены по разным технологиям, т.е. не имеют общей групповой принадлежности; сравнительное исследование такой пары бензинов завершают;

если содержание оксигенатов одинакового качественного состава в сравниваемых бензинах одного наименования находится в одном диапазоне концентраций либо в обоих образцах установлено отсутствие оксигенатов, то они относятся к множеству бензинов одного наименования (общая родовая принадлежность), изготовленных с использованием оксигенатов в соизмеримом количестве или без их добавления.

Установленное сходство сравниваемой пары бензинов по диапазону содержания оксигенатов (в том числе бензинов, не содержащих оксигенаты) является необходимым, но не достаточным условием для отнесения образцов к общему групповому множеству (одной технологии), поэтому проводят их дальнейшее сравнение.

Установлено, что у бензинов одной марки, изготовленных одним производителем (по одной технологии), количественные характеристики состава одинаково стабильны во времени. Однако для бензинов, произведенных по одной технологии, но принадлежащих разным партиям (изготовлены в разное время), характерны расхождения в содержаниях групп углеводородов, оксигенатов и, соответственно, в значениях ОЧИ.

Партия — это любое количество бензина одной марки, изготовленного в ходе непрерывного технологического процесса, однородного по компонентному составу и показателям качества [19].

Вычисляют разность между значениями ОЧИ (абс.ед.) и относительное расхождение (R , % отн.) по другим контролируемым показателям по формуле:

$$R = \frac{2|x_1 - x_2|}{x_1 + x_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где x_1 и x_2 — значения одноименных контролируемых показателей в сравниваемых попарно образцах бензинов.

Для оценки результатов сравнения бензинов по значениям расхождений контролируемых показателей установлены следующие оценочные критерии:

если у сравниваемой пары бензинов содержание оксигенатов попадает в один условный диапазон концентраций (перекрывается по граничным значениям), но при этом для одноименных оксигенатов и групп углеводородов образцы различаются хотя бы по одному из них более чем на 20 % отн., то бензины изготовлены по разным технологиям, т.е. не имеют общей групповой принадлежности;

если у сравниваемой пары бензинов одного наименования содержание оксигенатов составляет более 1 % об., попадает в один концентрационный диапазон, а одноименные контролируемые показатели, в том числе содержание оксигенатов, различаются менее чем на 20 % отн., и значения $ОЧИ \leq 1$, то бензины изготовлены по одинаковой технологии, т.е. имеют общую групповую принадлежность.

В случаях, когда сохраняются перечисленные выше условия, но содержание оксигенатов составляет менее 1 % об., допускается расхождение по содержанию оксигенатов больше чем на 20 % отн. (вплоть до 100 % отн.). Это связано не с уменьшением значимости признака (содержания оксигената), а с закономерным увеличением погрешности определения низких концентраций.

Далее бензины сравнивают по контролируемым показателям для отнесения к общему источнику происхождения, т.е. к бензинам, принадлежавшим ранее общему объему (производственной партии и/или объему, ограниченному резервуаром хранения/транспортировки).

Бензины являются однородными системами, поэтому в результате разделения какого-то объема на части последние сохраняют свойства целого. К таким свойствам относятся и значения контролируемых показателей.

Бензины, ранее отнесенные к одноименным и изготовленным по одинаковой технологии,

сравнивают по доверительным интервалам значений контролируемых показателей в соответствии со следующими оценочными критериями:

если у бензинов, отнесенных к общей технологии изготовления, установлены различия хотя бы по одному параметру состава, превышающие расширенную неопределенность $\pm U$, т.е. когда доверительные интервалы $x \pm U$ не перекрываются, то эти образцы изготовлены по одной технологии, но в разное время (разные партии). Такие бензины не принадлежали ранее общему объему, т.е. сравниваемые образцы не имеют общего источника происхождения;

если у сравниваемых бензинов, отнесенных к общей технологии изготовления, различия в пределах $x \pm U$ по всем контролируемым показателям отсутствуют (доверительные интервалы перекрываются), то такие образцы являются частями общего объема, ограниченного партией готовой продукции и/или резервуаром хранения/транспортировки, т.е. имеют общий источник происхождения.

Экспериментальная часть

Оборудование и обработка хроматограмм. Использовали прошедший поверку аппаратно-программный комплекс для медицинских исследований на базе газожидкостного хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000», который включает газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой CR-1PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм; газ-носитель — гелий марки «А» (ТУ-51-940-80, чистота — 99,99 %, содержание O₂, N₂, CO, CO₂ — не более 0,0001 % об. каждого); дозатор (автосамплер) ДАЖ-2М и персональный компьютер с программным обеспечением (ПО) «Хроматэк Навигатор», «Панель управления», «Хроматэк Аналитик 3.1» и «Хроматэк-ДНА», разработанным ЗАО СКБ «Хроматэк».

Программа «Хроматэк Навигатор» выполняет функции рабочего стола оператора, на котором расположены все программы, входящие в состав пакета ПО. «Панель управления» предназначена для управления хроматографом и вспомогательным оборудованием. «Хроматэк Аналитик 3.1» обеспечивает расчет нормализованной площади пика по фактору отклика, идентификацию индивидуальных компонентов по времени и линейным индексам удерживания одновременно.

Получение и обработка хроматографических данных регулируются методом инструмента, который создается для конкретной аналитической задачи и является составной частью программы «Хроматэк Аналитик». Метод — это объект (файл), содержащий следующую информацию: условия проведения анализа (режим хрома-

тографа); список анализируемых компонентов и их характеристики (название, время удерживания, канал детектирования, функция отклика детектора и т.д.); настройки расчета хроматограммы, отчетов и отдельных операций обработки хроматограмм.

Программа «Хроматэк-ДНА» на основании полученной информации об углеводородном и оксигенатном составе бензина обеспечивает расчет его компонентного и группового состава, а также ряда эксплуатационных характеристик, в число которых входит значение ОЧИ. Программа выдает «Отчет» о значениях контролируемых показателей в виде таблиц «Детальный углеводородный анализ», «Оксигенаты» и «Октановое число».

Создание и запуск соединения программного обеспечения с прибором, настройка параметров работы хроматографа, кондиционирование колонки и оценка ее разделительной способности (калибровка), проверка линейности испарителя, создание режима дозатора и другие настройки выполняют при пусконаладочных работах в соответствии с руководством по проведению хроматографического анализа [20].

При обработке полученных хроматограмм выполняют корректировку условий и результатов по компьютерной программе «Хроматэк-ДНА». Контролируют правильность идентификации пиков и единообразие обработки хроматограмм попарно сравниваемых образцов. Процедура корректировки описана в работе [21].

Образцы для валидационного эксперимента. Использовали образцы автомобильных бензинов марки Аи-92, отобранных на АЗС четырех нефтяных компаний в течение шести месяцев 2022 г. в различных районах Москвы. Каждый образец бензина был снабжен паспортом качества.

Бензин отбирали из топливораздаточных колонок АЗС в пластиковые канистры вместимостью 5 л, специально предназначенные для топлив и технических жидкостей. Из них отбирали пробы по ГОСТ [22] или ГОСТ [23] объемом 100 мл в маркированную емкость из темного стекла с двойной пробкой. Пробы хранили в холодильнике при температуре 4 – 5 °С до завершения исследования. Непосредственно перед исследованием аликвоту испытуемого образца после достижения комнатной температуры переносили в маркированную вialsу и помещали в барабан автосамплера хроматографа.

В табл. 1 представлены указанные в плане валидации образцы для первого и второго этапов. Еще 7 образцов для третьего этапа (слепое испытание) были указаны в «Протоколе подготовки образцов». Информацию о составе и свойствах этих семи образцов исполнителю не предоставляли.

Содержание валидационного эксперимента. Первый этап заключался в проведении измерений для оценки показателей качества методики: неопределенности результатов определения групп углеводородов, оксигенатов и расчетного значения ОЧИ исследуемых образцов бензинов и прецизионности методики при анализе образцов бензинов, принадлежавших ранее общему объему (общему источнику происхождения).

Неопределенность результатов измерений — показатель, характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Применительно к данной методике неопределенность результатов измерения состоит из неопределенности собственно определения компонентов, так как

пробоподготовка не требуется. Оценка стандартной неопределенности в данном случае совпадает с оценкой прецизионности методики в целом.

Прецизионность измерений — показатель, характеризующий близость между измеренными значениями величины, полученными при повторных испытаниях одного и того же или аналогичных объектов при заданных условиях. Численно прецизионность измерений выражают через стандартное среднеквадратическое отклонение (СКО) повторяемости и воспроизводимости.

Условия повторяемости обеспечивались тем, что исполнитель проводил параллельные определения ($n = 2$) компонентов в образце в течение одного дня с использованием одного и того же

Таблица 1. Образцы для проведения валидационного эксперимента

Table 1. Samples for the validation experiment

Номер образца	Нефтяная компания, марка бензина	НПЗ, дата изготовления, номер партии	Дата и место отбора	ОЧИ по паспорту качества
Образцы для первого этапа валидации				
1	ТАТ-нефть, TANECO-92 по СТО 78689379-50-20	АО «ТАНЕКО», Республика Татарстан, 17.09.22, № 94	03.11.22, Угрешский пр., 10/1	92,3
2	Газпромнефть, Аи-92-К5 по ГОСТ 32513	АО «Московский НПЗ», 02.11.22, № 640	03.11.22, Люблинская ул., 12Б	94,1
3	Роснефть, Аи-95-К5 по ГОСТ 32513	АО «Рязанская НПК», 31.10.22, № 9494/01	03.11.22, Волгоградский пр., 24/1	92,0
4	Лукойл, ЭКТО-92 по СТО Лукойл 1.24.1–2016	ООО «Лукойл-Нижегород-Нефтеоргсинтез», 01.11.22, № 1144	03.11.22, Волгоградский пр., 39/1	93,2
Образцы для второго этапа валидации				
5	Газпромнефть, Аи-92-К5 по ГОСТ 32513	АО «Московский НПЗ», 04.09.22, № 525	07.09.22, Дмитровское ш., 104	94,0
6	Лукойл, ЭКТО-92 по СТО Лукойл 1.24.1–2016	ООО «Лукойл-Нижегород-Нефтеоргсинтез», 01.11.22, № 1144	03.11.22, Волгоградский пр., 39/1	93,2
7	ТАТ-нефть, TANECO-92 по СТО 78689379-50-20	АО «ТАНЕКО», Республика Татарстан, 06.09.22, № 90	04.10.22, Каширское ш., 12	94,5
8	Газпромнефть, Аи-95-К5 по ГОСТ 32513	АО «Московский НПЗ», 04.09.22, № 525	07.09.22, Дмитровское ш., 21	94,0
9	Газпромнефть, Аи-95-К5 по ГОСТ 32513	АО «Московский НПЗ», 02.10.22, № 579	07.10.22, Каширское ш., 57	94,0
10	Роснефть, Аи-95-К5 по ГОСТ 32513	АО «Рязанская НПК», 18.06.22, № 5579/01	04.07.22, Энтузиастов ш., 33Б	92,0
11	Роснефть, Аи-95-К5 по ГОСТ 32513	АО «Рязанская НПК», 17.07.22, № 6482/01	25.07.22, Дмитровское ш., 77А	92,2
12	Роснефть, Аи-95-К5 по ГОСТ 32513	АО «Рязанская НПК», 10.09.22, № 8019/01	12.09.22, Дмитровское ш., 107Е	92,4
13	Лукойл, ЭКТО-92 по СТО Лукойл 1.24.1–2016	ООО «Лукойл-Нижегород-Нефтеоргсинтез», 01.07.22, № 703	04.07.22, Энтузиастов ш., 27	92,7
14	Лукойл, ЭКТО-92 по СТО Лукойл 1.24.1–2016	ООО «Лукойл-Нижегород-Нефтеоргсинтез», 05.09.22, № 956	12.09.22, Дмитровское ш., 104	92,7
15	Лукойл, ЭКТО-92 по СТО Лукойл 1.24.1–2016	ООО «Лукойл-Нижегород-Нефтеоргсинтез», 02.10.22, № 1039	04.10.22, Каширское ш., 65	92,8
16	Газпромнефть, Аи-92-К5 по ГОСТ 32513	АО «Московский НПЗ», 02.11.22, № 640	03.11.22, Сормовский пр., 9	94,1

прибора, условия воспроизводимости — тем, что анализ выполняли в разные дни.

Оценить правильность методики, т.е. определить значимость смещения при измерениях по данной методике, невозможно, так как подходящий стандартный образец для установления такого показателя отсутствует.

Второй этап заключался в подтверждении правильности оценочных критериев сравнения исследуемых бензинов в целях установления пригодности методики для выделения бензинов в общие идентификационные множества, сформированные по признакам общей технологии производства и/или принадлежности к общему объему (одной партии готовой продукции).

Третий этап заключался в выполнении слепого испытания по установлению принадлежности образцов бензинов неизвестного происхождения общему/различному идентификационному множеству в целях оценки пригодности методики для решения судебно-экспертных задач и подтверждения компетентности оператора.

Более точной считается оценка надежности методики и компетентности эксперта по результатам анализа проб неизвестных происхождения и состава. Полезность слепых испытаний и необходимость их широкого внедрения отмечены во многих публикациях [24 – 27].

Обсуждение результатов

На каждом из этапов измерения проводил один исполнитель с использованием одного и того же оборудования: на первом этапе — в течение 24, втором — 6, третьем — 4 рабочих дней. В каждый из дней исполнитель проводил два определения для одного и того же или разных образцов. Одно одновременное определение всех контролируемых показателей занимало 2,5 – 3 ч.

На первом этапе исполнитель определял состав 12 проб каждого из образцов бензинов 1, 2, 3 и 4 (см. табл. 1). Пробы представляли собой аликвоты, отобранные в разное время из одной емкости. Таким образом, было проведено по 12 определений из одного объема каждого образца.

Используя рекомендации, представленные в работе [28], исполнитель рассчитал статистические показатели качества методики. За показатели качества методики из четырех значений, полученных для каждого исследованного образца, принимали максимальные значения СКО повторяемости (S_r), СКО воспроизводимости (S_R), расширенной неопределенности (U), а также пределов повторяемости r и воспроизводимости R .

Для сравнения со стандартизированной методикой [14] установленные показатели качества были сгруппированы по трем диапазонам концентраций углеводородов и оксигенатов (табл. 2).

Таблица 2. Показатели качества методики по ГОСТ 52714 [14] и установленные в ходе валидации для разных диапазонов концентраций групп углеводородов и оксигенатов

Table 2. Quality indicators of the technique according to GOST 52714 [14] and those established during validation for different concentration ranges of hydrocarbon groups and oxygenates

Характеристика	Диапазон концентраций, % об.	ГОСТ 52714–2018 для всех групп углеводородов и оксигенатов	Методика					
			Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтенy	Олефины	Оксигенаты
S_r	До 1 вкл.*	0,04	—	—	—	—	—	0,002
	Св. 1 до 10**	0,14	0,05	—	—	0,1	0,1	0,006
	От 10	0,4	0,11	0,1	0,15	0,1	0,1	0,02
r	До 1 вкл.	0,1	—	—	—	—	—	0,01
	Св. 1 до 10	0,4	0,15	—	—	0,3	0,1	0,02
	От 10	1,2	0,3	0,3	0,6	0,3	0,2	0,05
S_R	До 1 вкл.	0,1	—	—	—	—	—	0,01
	Св. 1 до 10	0,3	0,3	—	—	0,15	0,1	0,015
	От 10	0,6	0,2	0,15	0,4	0,15	0,2	0,02
R	До 1 вкл.	0,3	—	—	—	—	—	0,023
	Св. 1 до 10	0,8	0,7	—	—	0,4	0,1	0,04
	От 10	1,6	0,5	0,4	1,0	0,4	0,5	0,05
U	До 1 вкл.	0,2	—	—	—	—	—	0,02
	Св. 1 до 10	0,6	0,5	—	—	0,3	0,1	0,03
	От 10	1,2	0,4	0,3	0,8	0,3	0,4	0,04

* Значения концентрации определяемых групп углеводородов не могут быть меньше 1 % об.

** Значения концентрации изопарафинов и аренов не могут быть меньше 10 % об.

Показатели качества методики для определения значений ОЧИ приведены в табл. 3.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что все показатели качества, установленные в процессе валидации методики, меньше или совпадают с допустимыми погрешностями стандартизованных методик.

Это позволяет сделать вывод о том, что валидируемая методика обеспечивает прецизионность, т.е. позволяет с приемлемой неопределенностью и доверительной вероятностью 95 % определять контролируемые показатели для образцов бензинов, принадлежавших ранее общему объему (общему источнику происхождения).

Поскольку расширенная неопределенность фактически совпадает с удвоенной стандартной среднеквадратической погрешностью, то доверительному интервалу результатов измерений $x \pm U$ соответствует 95 %-ная доверительная вероятность [29].

На втором этапе с учетом сведений о происхождении образцов исполнитель разделил 12 образцов, указанных в табл. 1 и не исследованных на первом этапе эксперимента, на четыре группы по принадлежности разным производителям (разные технологии). Каждый производитель представлен тремя образцами бензина, изготовленного в разное время (разные партии).

В группу № 1 вошли образцы 5, 6, 7; в группу № 2 — образцы 8, 9, 16; в группу № 3 — образцы 10, 11, 12; в группу № 4 — образцы 13, 14, 15.

Для решения вопроса, относятся ли бензины, изготовленные в разное время одним производителем (разные партии), к одной технологии, исполнитель провел попарное сравнение образцов бензинов внутри каждой из четырех групп. Например, в первой группе сравнил образцы 5/6, 5/7 и 6/7. Для каждой группы образцов исполнитель рассчитал относительное расхождение (R , % отн.) между одноименными контролируемыми показателями и представил полученные значения R в соответствующих таблицах.

Результаты сравнений внутри групп:

в бензинах из групп № 1 (содержат 15 – 10 % об. оксигенатов) и № 2 (содержат 10 – 1 % об. оксигенатов) расхождение по всем контролируемым показателям, в том числе, по содержанию

оксигенатов, составили <20 % отн., а значения ОЧИ не различались более чем на одну единицу. Следовательно, несмотря на разное время изготовления (принадлежность разным партиям), бензины в группах № 1 и 2 изготовлены по одной технологии, что совпадает с данными об образцах, представленными в табл. 1.

В группах бензинов № 3 и 4 (содержат <1 % об. оксигенатов) расхождения по всем контролируемым показателям составили <20 % отн., и значения ОЧИ не различались более чем на одну единицу. Расхождения по содержанию оксигенатов между бензинами в группе № 3 достигали 51 % об., а в группе № 4 — 97 % об. Это допустимо при содержании оксигенатов в диапазоне концентраций <1 % об. Следовательно, несмотря на разное время изготовления (принадлежность разным партиям), бензины в группах № 3 и 4 изготовлены по одной технологии, что совпадает с данными об образцах в табл. 1.

Для решения вопроса, относятся ли бензины разных групп к одной или разным технологиям, исполнитель вычислял среднее значение контролируемых показателей внутри каждой группы $\bar{x}_n$ и оценивал расхождения между группами, рассчитывая относительное расхождение (R , % отн.) между средними значениями контролируемых показателей в попарно сравниваемых образцах бензинов из разных групп по формуле (1), где x_1 и x_2 — средние значения контролируемых показателей в сравниваемых попарно группах бензинов. Результаты сравнений между группами представлены в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что бензины, ОЧИ которых совпадают в пределах ± 2 ед., различаются по одному или более показателям углеводородного состава более чем на 20 % отн. Следовательно, они изготовлены по разным технологиям, что совпадает с данными об образцах в табл. 1.

Для решения вопроса, являются ли бензины, изготовленные по одной технологии, частями общего объема, т.е. имеют ли общий источник происхождения, исполнитель провел попарное сравнение образцов бензинов внутри каждой из четырех групп по контролируемым показателям с учетом их значений расширенной неопределенности $x \pm U$. Результаты были представлены в соответствующих таблицах.

Сравнения табличных данных показали, что с учетом доверительных интервалов бензины внутри каждой из групп имеют различия между собой по одному и более из контролируемых показателей. Следовательно, в каждой из групп образцов бензины, изготовленные по одной технологии, не являются частями общего объема, т.е. принадлежат разным партиям одноименной продукции, как и указано в табл. 1.

Таблица 3. Показатели качества методики для значений ОЧИ по СТБ 1276–2001 [15] и установленные в ходе валидации

Table 3. Quality indicators of the technique for RON values according to STB 1276–2001 [15] and determined during validation

ОЧИ, ед.	S_r	S_R	U
СТБ 1276–2001	0,2	0,4	$\pm 2,0$
Методика	0,15	0,4	$\pm 0,8$

Таким образом, полученные результаты на втором этапе подтверждают правильность оценочных критериев или надежность правил принятия решений, которые позволяют выявлять бензины, «изготовленные по одинаковой технологии, бензины, произведенные по одной технологии, но принадлежавшие различным партиям или резервуарам хранения/транспортировки, и бензины, принадлежавшие ранее общему объему».

Для третьего этапа исполнителю были предоставлены неизвестные ему образцы бензинов в семи емкостях, имеющих обозначения X-1, X-2, X-3, X-4, X-5, X-6, X-7.

Перед исполнителем стоял вопрос о принадлежности представленных образцов бензинов общему идентификационному множеству (общему роду, общей группе, общему источнику происхождения).

Результаты хроматографического анализа образцов представлены в табл. 5.

Сравнение бензинов по значению ОЧИ. Как видно из табл. 5, диапазоны значений ОЧИ всех испытуемых бензинов перекрываются между собой: все значения попадают в один доверительный интервал, который составляет $91,3 \pm 2$ ед. Такие бензины принадлежат множеству бензинов одного наименования — товарному бензину

Аи-92 [1], т.е. образцы имеют общую родовую принадлежность.

Сравнение бензинов по содержанию оксигенатов. Как видно из табл. 5, по содержанию оксигенатов испытуемые бензины разделились на две группы: группа А — образцы X-1, X-2, X-3, содержание оксигенатов в которых составляет от 1 до 10 % об.; группа Б — образцы X-4, X-5, X-6, X-7, которые содержат менее 1 % об. оксигенатов.

Образцы каждой из групп А и Б имеют общую родовую принадлежность, а именно, относятся к множеству бензинов одного наименования, изготовленных с использованием оксигенатов в соизмеримых количествах.

Сравнение бензинов для установления общей/различной групповой принадлежности. Исполнитель вычислял относительное расхождение (R , % отн.) между значениями одноименных контролируемых показателей в попарно сравниваемых бензинах в каждой группе и между группами (табл. 6).

По данным табл. 6 сделаны следующие выводы:

бензины X-1, X-2, X-3 не имеют различий в пределах установленных ограничений (≤ 20 % отн.) ни по одному из параметров, следовательно, они изготовлены по одной технологии, т.е. имеют общую групповую принадлежность. Бензин X-3,

Таблица 4. Расхождения (R , % отн.) между средними значениями содержаний одноименных групп углеводородов в попарно сравниваемых группах бензинов

Table 4. Discrepancies (R , % rel.) between the average values of the contents in same hydrocarbon groups in pairwise compared groups of gasoline

Номера сравниваемых групп и значения ОЧИ (ед.) в каждой из них	Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтенy	Олефины
1/2 89,7 – 93,7/90,2 – 94,2	11	13	25	12	65
1/3 89,7 – 93,7/89,0 – 93,0	22	23	25	89	7
1/4 89,7 – 93,7/87,5 – 91,5	10	14	26	48	40
2/3 90,2 – 94,2/89,0 – 93,0	11	37	0,6	79	71
2/4 90,2 – 94,2/ 87,5 – 91,5	21	27	0,8	37	26
3/4 89,0 – 93,0/87,5 – 91,5	31	10	1,4	45	47

Таблица 5. Результаты хроматографического анализа образцов бензинов неизвестного состава в слепом испытании

Table 5. Results of chromatographic analysis of gasolines in the blind test

Образец	ОЧИ, ед.	Концентрации групп углеводородов и оксигенатов, % об.					
		Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтенy	Олефины	Оксигенаты
X-1	92,5	9,78	32,31	29,90	10,33	15,39	1,77
X-2	92,7	9,86	32,50	29,70	10,19	15,52	1,79
X-3	92,1	9,25	33,85	29,83	10,68	14,03	1,78
X-4	90,5	10,98	46,60	29,19	4,60	7,88	0,49
X-5	90,5	11,04	46,50	29,30	4,61	7,89	0,49
X-6	91,1	10,99	48,74	28,02	4,32	7,41	0,29
X-7	89,4	8,89	42,57	28,68	6,98	12,21	0,30

Таблица 6. Расхождения (R) между одноименными контролируемыми показателями в попарно сравниваемых бензинах внутри групп А и Б и между ними**Table 6.** Discrepancies (R) between the same controlled indicators in pairwise compared gasolines within groups A and B and between them

Образцы для сравнения	Контролируемые показатели					
	ОЧИ, ед.	Содержание, % об.				
		Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтенy	Олефины
Сравнение бензинов внутри группы А						
X-1/X-2	0,2	0,8	0,6	0,7	1,4	0,8
X-1/X-3	0,4	5,6	4,5	0,2	3,3	9,2
X-2/X-3	0,6	6,4	4,1	0,4	4,7	10,01
Сравнение бензинов внутри группы Б						
X-4/X-5	0,0	0,5	0,2	0,4	0,2	0,1
X-4/X-6	0,7	0,1	4,6	4,0	6,3	6,2
X-4/X-7	1,2	21	9,0	1,8	41	43
X-5/X-6	0,7	0,5	4,7	4,5	6,5	6,3
X-5/X-7	1,2	21,6	8,8	2,1	40	43
X-6/X-7	1,9	21,1	13,5	2,3	47	49
Сравнение бензинов между группами А (образец X-3) и Б (образцы X-4, X-5, X-6, X-7)						
X-3/X-4	1,8	17	32	2,2	80	56
X-3/X-5	1,8	17,6	31	1,8	79	57
X-3/X-6	1,1	17,2	36	6,3	85	62
X-3/X-7	2,7	3,9	22,8	3,9	42	13

являющийся типичным представителем этой группы, и бензины X-4, X-5, X-6, X-7 различаются по количественным характеристикам углеводородного группового состава более чем на 20 % отн. хотя бы по двум показателям, а по значению ОЧИ — более чем на 1 ед., следовательно, они изготовлены по разным технологиям и не имеют общего источника происхождения;

бензины X-4, X-5, X-6 не имеют различий, выходящих за пределы установленных ограничений (≤ 20 % отн.) ни по одному из параметров, следовательно, они изготовлены по одной технологии, т.е. имеют общую групповую принадлежность. Эти бензины и бензин X-7 различаются по количественным характеристикам углеводородного группового состава более чем на 20 % отн. по двум показателям, а по значению ОЧИ — более чем на 1 ед., следовательно, бензины X-4, X-5, X-6 и бензин X-7 изготовлены по разным технологиям, т.е. не имеют общего источника происхождения;

бензин X-7 не имеет общей групповой принадлежности ни с бензинами группы А (X-1, X-2, X-3), ни с бензинами группы Б (X-4, X-5, X-6). В этой связи бензин X-7 из дальнейшего сравнительного исследования исключен.

Сравнение бензинов для установления принадлежности общему/различному источнику происхождения. Исполнитель рассчитал значе-

ния доверительных интервалов $x \pm U$ для контролируемых показателей с учетом значений неопределенности U , установленных на первом этапе валидации. Результаты расчетов представлены в табл. 7.

По данным табл. 7 сделаны следующие выводы:

пары бензинов X-1 и X-2, а также X-4 и X-5, по значению ОЧИ и количественным характеристикам состава не различаются в пределах расширенной неопределенности;

пара бензинов X-1 и X-2 отличается по ряду количественных характеристик состава (объемному содержанию изопарафинов, нафтенy и олефинов) от бензина X-3, а пара бензинов X-4 и X-5 отличается по объемному содержанию изопарафинов, аренов, олефинов и оксигенатов от бензина X-6 в пределах расширенной неопределенности.

В итоге по результатам слепого испытания исполнитель установил следующее:

бензины X-1 и X-2 принадлежали ранее общему объему (например, одной партии готовой продукции), т.е. они имеют общий источник происхождения;

бензины X-4 и X-5 принадлежали ранее общему объему (например, общему резервуару хранения), т.е. они имеют общий источник происхождения;

Таблица 7. Рассчитанные значения доверительных интервалов $x \pm U$ для контролируемых показателей бензинов групп А и Б**Table 7.** Calculated values of confidence intervals $x \pm U$ for controlled indicators in gasoline groups A and B

Номер образца	ОЧИ	Парафины	Изопарафины	Арены	Нафтенy	Олефины	Оксигенаты
Группа А							
X-1	91,7 – 93,3	9,18 – 10,38	32,01 – 32,61	29,51 – 30,70	10,03 – 10,63	14,99 – 15,79	1,75 – 1,79
X-2	91,9 – 93,5	9,26 – 10,46	32,20 – 32,70	28,90 – 30,50	9,89 – 10,49	15,12 – 15,92	1,77 – 1,81
X-3	91,3 – 92,9	8,65 – 9,85	33,55 – 34,15	29,03 – 30,63	10,38 – 10,93	13,63 – 14,43	1,76 – 1,80
Группа Б							
X-4	89,7 – 91,3	10,58 – 11,38	46,30 – 46,90	28,39 – 29,99	4,30 – 4,90	7,68 – 8,08	0,47 – 0,51
X-5	89,7 – 91,3	10,64 – 11,44	46,20 – 46,80	28,50 – 30,10	4,31 – 4,91	7,69 – 8,09	0,47 – 0,51
X-6	90,3 – 91,9	10,59 – 11,39	48,44 – 49,04	27,22 – 28,82	4,02 – 4,62	7,21 – 7,61	0,27 – 0,31

бензин X-3 не имеет общего источника происхождения с бензинами X-1 и X-2. Они изготовлены по одинаковой технологии, но в разное время, т.е. принадлежали разным партиям одноименной продукции;

бензин X-6 не имеет общего источника происхождения с бензинами X-4 и X-5. Бензины изготовлены по одинаковой технологии, но в разное время, т.е. принадлежали разным партиям одноименной продукции;

бензин X-7 отличается от всех других из исследованных образцов по технологии производства, т.е. имеет иной источник происхождения.

Исполнитель передал отчет с выводами слепого испытания руководителю валидационного эксперимента, который установил, что представленные результаты соответствуют информации о происхождении испытуемых образцов, представленной в «Протоколе подготовки образцов».

Заключение

Полученные результаты позволяют констатировать, что СКО воспроизводимости методики для каждого из определяемых контролируемых показателей не превышает допустимых погрешностей, установленных стандартизованными методиками; подтверждена правильность оценочных критериев (правил принятия решения); результаты слепого испытания признаны удовлетворительными. Таким образом, результаты валидационного эксперимента свидетельствуют о пригодности методики для решения судебно-экспертных задач установления принадлежности автомобильных бензинов общему/различному идентификационному множеству и о достаточной для реализации методики компетентности исполнителя. Предлагаемая методика имеет важное практическое значение, поскольку позволяет решать задачи, возникающие при проведении судебной экспертизы нефтепродуктов и горючесмазочных материалов:

установление общей родовой принадлежности на уровне отнесения к множеству бензинов с одинаковым октановым числом (бензины одинакового товарного наименования);

установление общей групповой принадлежности на уровне отнесения к множеству бензинов, изготовленных в условиях одинакового технологического регламента (по одинаковой технологии);

установление с доверительной вероятностью 95 % принадлежности общему источнику происхождения, т.е. общему объему, ограниченному партией готовой продукции и/или резервуаром хранения, транспортировки и т.п.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 26098–84. Нефтепродукты. Термины и определения. — М.: Стандартинформ, 2010. — 12 с.
- Емельянов В. Е. Все о топливе. Автомобильный бензин. Свойства, ассортимент, применение. — М.: АСТ: Астрель, 2003. — 79 с.
- ГОСТ 511–2015. Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 42 с.
- ГОСТ 8226–2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. — М.: Стандартинформ, 2016. — 31 с.
- Патент РФ № 2148826. Способ определения антидетонационной характеристики бензина / Бойцов В. Н., Вишневецкая М. В., Мещеряков С. В., Рудык Е. М.; опубл. 10.05.2000.
- Мачулин Л. В. Проблема экспресс-определения октанового числа и пути ее решения / Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 9. С. 13 – 18.
- Кизима Д. Э., Пивоваров П. П. Экспресс-контроль важнейших параметров бензина (измерение в реальном времени с помощью анализаторов в ближней ИК-области) / Портал знаний StatSoft. <https://statistica.ru/local-portals/industry-analytics/example/550> (дата обращения 16.10.2023).
- Ivanchina E. D., Ivashkina E. N., Khrapov D. V., et al. Enhanced Production of Various Grades of Gasoline Based on Blend Components and the Composition of the Processed Feedstock / Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. Vol. 53. N 2. P. 181 – 196. DOI: 10.1007/s10553-017-0794-6
- Anderson P. C., Sharkey J. M., Walsh R. P. Calculation of Research Octane Number of Motor Gasolines from Chromatographical Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control / J. Inst. Petrol. 1972. Vol. 58. N 560. P. 83 – 91.

10. Cherepitsa S. V., Bychkov S. M., Gatsikha S. V., et al. Gas Chromatographic Analysis of Automobile Gasolines / Chem. Technol. Fuels Oils. 2001. Vol. 37. N 4. P. 283 – 290. DOI: 10.1023/A:1012368107443
11. Pasadakis N., Gadanis V., Foteinopoulos C. Oktane Number Prediction for Gasoline Blends / Fuel Process. Technol. 2006. Vol. 87. N 6. P. 505 – 509. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.11.006
12. Сахневич Б. В., Киргина М. В., Чеканцев Н. В., Иванчина Э. Д. Разработка модуля автоматизированной обработки данных хроматографического анализа для повышения эффективности процесса компаундирования товарных бензинов / Изв. Томского политехнич. ун-та. 2014. Т. 324. № 3. С. 127 – 135.
13. Романова Р. Г., Ситдииков Р. Р. Многофакторные модели для определения октанового числа бензинов / Вест. технологич. ун-та. 2017. Т. 20. № 11. С. 40 – 44.
14. ГОСТ Р 32507–2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. — М.: Стандартинформ, 2019. — 28 с.
15. СТБ-1276–2001. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Методика определения параметров. — Минск: Госстандарт, 2001. — 33 с.
16. ГОСТ Р 56867–2016. Углеводороды $C_2 - C_5$. Определение содержания оксигенатов методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора. — М.: Стандартинформ, 2019. — 15 с.
17. Технический регламент ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту. — М.: АО Кодекс, 2023. <https://kodeks.ru> (дата обращения 16.10.2023).
18. Капустин В. М. Технология производства автомобильных бензинов. — М.: Химия, 2015. — 253 с.
19. ГОСТ Р 51105–20. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2020. — 12 с.
20. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Кристалл». — Йошкар-Ола: СКБ «Хроматэк», 2016. — 58 с.
21. Самойлова О. В. Возможности программного обеспечения «Хроматэк-ДНА» для определения качества автомобильных бензинов / Теория и практика судебной экспертизы. 2022. Т. 17. № 1. С. 38 – 49. DOI: 10.30764/1819-2785-2022-1-38-49
22. ГОСТ 2517–2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. — М.: Стандартинформ, 2018. — 32 с.
23. ГОСТ 31873–2012. Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб. — М.: Стандартинформ, 2019. — 34 с.
24. Gardner B. O., Neuman M., Kelley Sh. Latent print quality in blind proficiency testing: Using quality metrics to examine laboratory performance / Forensic Sci. Int. 2021. Vol. 324. P. 1 – 8. DOI: 10.1016/j.forsciint.2021.110823
25. Pierce M. L., Cook L. J. Development and implementation of an effective blind proficiency testing program / J. Forensic Sci. 2020. Vol. 65. P. 809 – 814. DOI: 10.1111/1556-4029.14269
26. Hundl C., Neuman M., Rairden A., et al. Implementation of a blind quality control program in a forensic laboratory / J. Forensic Sci. 2020. Vol. 65. P. 815 – 822. DOI: 10.1111/1556-4029.14259
27. PCAST. Report to the President. Forensic Science in Criminal Courts: Ensuring Scientific Validity of Feature-Comparison Methods. — Washington: September 2016. <https://www.documentcloud.org/documents/3121011-Pcast-Forensic-Science-Report-Final.html> (дата обращения 16.10.2023).
28. Бебешко Г. И., Любецкая И. П., Омелянюк Г. Г., Усов А. И. Методические подходы к расчету основных параметров валидации судебно-экспертных методик / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 4. С. 66 – 74. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-4-66-74
29. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. — Ленинград: Наука, 1968. — 97 с.

REFERENCES

1. GOST 26098–84. Petroleum products. Terms and Definitions. — Moscow: Standartinform, 2010. — 12 p. [in Russian].
2. Emel'yanov V. E. All about Fuel. Automobile Gasoline. Properties, Assortment, Use. — Moscow: AST – Astrel, 2003. — 79 p. [in Russian].
3. GOST 511–2015. Fuel for Engines. Motor Method for Determining Octane Number. — Moscow: Standartinform, 2015. — 42 p. [in Russian].
4. GOST 8226–2015. Fuel for engines. Research Method for Determining Octane Number. — Moscow: Standartinform, 2016. — 31 p. [in Russian].
5. Patent RF N 2148826. A Method for Determination the Anti-Knock Characteristics of Gasoline / Boitsov V. N., Vishnetskaya M. V., Mesheryakov S. V., Rudyk E. M.; publ. 10.05.2000 [in Russian].
6. Machulin L. V. The problem of express Determination of Octane Number and Ways of its Solution / Neftepererab. Neftekhim. 2013. N 9. P. 13 – 18 [in Russian].
7. Kisima D. E., Pivovarov P. P. Express Control of the Most Important Gasoline Parameters (Real Time Measurement Using Near-Infrared Analyzers) / StatSoft Knowledge Portal. <https://statistica.ru/local-portals/industry-analytics/exsample/550> (accessed October 16, 2023).
8. Ivanchina E. D., Ivashkina E. N., Khrapov D. V., et al. Enhanced Production of Motor Gasolines from Gas-online Based on Blend Components and the Composition of the Processed Feedstock / Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. Vol. 53. N 2. P. 181 – 196. DOI: 10.1007/s10553-017-0794-6
9. Anderson P. C., Sharkey J. M., Walsh R. P. Calculation of Research Octane Number of Motor Gasolines from Chromatographical Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control / J. Inst. Petrol. 1972. Vol. 58. N 560. P. 83 – 91.
10. Cherepitsa S. V., Bychkov S. M., Gatsikha S. V., et al. Gas Chromatographic Analysis of Automobile Gasolines / Chem. Technol. Fuels Oils. 2001. Vol. 37. N 4. P. 283 – 290. DOI: 10.1023/A:1012368107443
11. Pasadakis N., Gadanis V., Foteinopoulos C. Oktane Number Prediction for Gasoline Blends / Fuel Process. Technol. 2006. Vol. 87. N 6. P. 505 – 509. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.11.006
12. Sakhnevich B. V., Kirgina M. V., Chekantsev N. V., Ivanchina E. D. Development of Module of Automatic Chromatography Data Systematization for Increasing the Efficiency of Trade Gasoline Blending Process. / Izv. Tomsk. Politekh. Univ. 2014. Vol. 324. N 3. P. 127 – 135 [in Russian].
13. Romanova R. G., Sitdikov R. R. Multifactor Modes for Determining the Octane Number of Gasoline / Vestn. Tekhnol. Univ. 2017. Vol. 20. N 11. P. 40 – 44 [in Russian].
14. GOST R 32507–2013. Automotive Gasolines and Liquid Hydrocarbon Mixtures. Determination of Individual and Group Hydrocarbon Composition by Capillary Gas Chromatography. — Moscow: Standartinform, 2019. — 28 p. [in Russian].
15. СТБ-1276–2001. Fuels for internal combustion engines. Unleaded gasoline. Methodology for determining parameters. — Minsk: Gosstandart, 2001. — 33 p. [in Russian].
16. GOST R 56867–2016. Hydrocarbons $C_2 - C_5$. Determination of oxygenate content by gas chromatography using a flame ionization detector. — Moscow: Standartinform, 2019. — 15 p. [in Russian].
17. Technical Regulations TR TS 013/2011. On the requirements for automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and fuel oil. — Moscow: Codex JSC, 2023. <https://kodeks.ru> (accessed October 16, 2023).
18. Kapustin V. M. Technology for the production of automobile gasoline. — Moscow: Khimiya, 2015 — 253 p. [in Russian].

19. GOST R 51105–20. Fuels for Internal Combustion Engines. Unleaded Gasoline. Specifications. — Moscow: Standartinform, 2010. — 12 p. [in Russian].
20. Guidelines for preparing and conducting chromatographic analysis using the “Chromatek Crystal” hardware and software complex. — Yoshkar-Ola: SKB “Chromatek”, 2016. — 58 p. [in Russian].
21. **Samoilova O. V.** Capabilities of the Chromatek-DHA Software for Determining the Quality of Automobile Gasoline / *Teor. Prakt. Sud. Ekspert.* 2022. Vol. 17. N 1. P. 38 – 49 [in Russian]. DOI: 10.30764/1819-2785-2022-1-38-49
22. GOST 2517–2012. Oil and petroleum products. Sampling methods. — Moscow: Standartinform, 2018. — 32 p. [in Russian].
23. GOST 31873–2012. Oil and petroleum products. Manual sampling methods. — Moscow: Standartinform, 2019. — 34 p. [in Russian].
24. **Gardner B. O., Neuman M., Kelley Sh.** Latent print quality in blind proficiency testing: Using quality metrics to examine laboratory performance / *Forensic Sci. Int.* 2021. Vol. 324. P. 1 – 8. DOI: 10.1016/j.forsciint.2021.110823
25. **Pierce M. L., Cook L. J.** Development and implementation of an effective blind proficiency testing program / *J. Forensic Sci.* 2020. Vol. 65. P. 809 – 814. DOI: 10.1111/1556-4029.14269
26. **Hundl C., Neuman M., Rairden A., et al.** Implementation of a blind quality control program in a forensic laboratory / *J. Forensic Sci.* 2020. Vol. 65. P. 815 – 822. DOI: 10.1111/1556-4029.14259
27. PCAST. Report to the President. Forensic Science in Criminal Courts: Ensuring Scientific Validity of Feature-Comparison Methods. — Washington: September 2016. <https://www.documentcloud.org/documents/3121011-Pcast-Forensic-Science-Report-Final.html> (accessed October 16, 2023).
28. **Bebeshko G. I., Lyubetskaya I. P., Omel'yanyuk G. G., Usov A. I.** Methodological Approaches to Calculating Key Validation Parameters of Forensic Methods / *Inorg. Mater.* 2021. Vol. 57. N 14. P. 1385 – 1392. DOI: 10.1134/S0020168521140028
29. **Zaidel A. N.** Elementary estimates of measurement errors. — Leningrad: Nauka, 1968. — 97 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-44-52>

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ 2000НН/2000НМ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ

© Владимир Григорьевич Костишин*, Рафаэль Иосифович
Шакирзянов, Игорь Магомедович Исаев,
Елена Сергеевна Савченко, Борис Михайлович Скибо

НИТУ «МИСиС», Россия, Москва, 117409, Ленинский пр., д. 4; *e-mail: drvgekostishyn@mail.ru

*Статья поступила 5 октября 2023 г. Поступила после доработки 13 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

В работе представлены результаты исследования электрофизических свойств феррит-диэлектрических композитов, в которых в качестве включений выбраны Mn-Zn- и Ni-Zn-ферриты-шпинели с одинаковой начальной магнитной проницаемостью (марки 2000НМ и 2000НН соответственно), но разными электрическими сопротивлениями. В качестве матриц для композитов использовали полимерные и керамические диэлектрики с различным значением диэлектрической проницаемости: полистирол (ПС525), поливинилиденфторид (марка Ф2МВ), цирконат-титанат свинца (ЦТС-21), титанат бария (ТБК-3). Экспериментальные образцы композитов получали методом горячего (если матрица — полимер) или холодного прессования со связкой (если матрица — керамический сегнетоэлектрик). Показано, что радиопоглощающие свойства полученных композитов во многом зависят от электрофизических свойств диэлектрической матрицы и удельного электросопротивления наполнителя. Наибольшее ослабление электромагнитных волн 25 – 27 дБ в диапазоне частот 4 – 5 ГГц наблюдали для феррит-полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем 2000НМ при толщине радиопоглощающего материала 6 мм. Для композитов с наполнителем Mn-Zn-феррит также фиксировали выраженный сдвиг области дисперсии магнитной проницаемости, что в свою очередь меняло частотное положение пикового радиопоглощения. Для композитов с сегнетоэлектрической матрицей область рабочих частот для обоих наполнителей смещалась в низкочастотную область (1 – 4 ГГц) с максимальным ослаблением до 22 дБ при той же толщине материала. Экспериментально было установлено, что при массовой концентрации феррита $C_m = 40\%$ с увеличением диэлектрической проницаемости матрицы уменьшается частота центра минимума поглощения f_d и минимальное значение коэффициента отражения на металлической пластине $K_{отр}^{мин}$ для наполнителя с высоким электросопротивлением 2000НН. В случае композитов с наполнителем 2000НМ зависимость $K_{отр}^{мин}$ (ϵ' матрицы) проходит через минимум. Полученные композиты можно рассматривать как эффективные радиопоглощающие материалы для диапазона частот 1 – 6 ГГц с пиковым ослаблением электромагнитной волны в диапазоне 14 – 27 дБ и рабочей полосой частот (менее 10 дБ) в диапазоне 1,1 – 2,5 ГГц.

Ключевые слова: феррит-диэлектрические композиты; Ni-Zn-ферриты-шпинели 2000НН; Mn-Zn-ферриты-шпинели 2000НМ; радиопоглощающие материалы; матрица; наполнитель; магнитная проницаемость; диэлектрическая проницаемость; удельное электросопротивление.

ANALYSIS OF THE ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF 2000NN/2000NM COMPOSITES WITH FERROELECTRIC AND POLYMER MATRICES

© Vladimir G. Kostishin*, Rafael I. Shakirzyanov, Igor M. Isaev,
Elena S. Savchenko, Boris M. Skibo

National Research Technological University "MISIS", 4, Leninsky pr., Moscow, 119049, Russia;

*e-mail: drvgkostishyn@mail.ru

Received October 5, 2023. Revised October 13, 2023. Accepted October 25, 2023.

The results of studying the electrical properties of ferrite-dielectric composites containing inclusions of Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites with the same initial magnetic permeability (grades 2000NM and 2000NN, respectively) and different electrical resistance are presented. Four matrix materials, polymer and ceramic dielectrics with a different dielectric permittivity were used in the experiments: polystyrene (PS525), polyvinylidene fluoride (grade F2MB), lead zirconate titanate (ZTS-21), and barium titanate (TBK-3). Experimental samples of composites were obtained by hot (for a polymer matrix) or cold pressing with a binder (in case of ferroelectric ceramic matrix). It has been shown that the microwave-absorbing properties of the resulting composites significantly depend on the electrical properties of the dielectric matrix and the electrical resistivity of the filler. The highest attenuation of electromagnetic waves of 25–27 dB in the frequency range 4–5 GHz is observed for ferrite-polymer composites with a semiconductor filler of 2000NM with a thickness of microwave-absorbing material of 6 mm. For composites with Mn-Zn ferrite filler, a pronounced shift in the dispersion region of magnetic permeability is also observed, which in turn changes the frequency position of peak radio absorption. For the composites with a ferroelectric matrix, the operating frequency range for both fillers shifted to the low-frequency region 1–4 GHz with a maximum attenuation of up to 22 dB at the same thickness. It was experimentally confirmed that at a concentration of ferrite $C_m = 40\%$ wt., the value of the frequency of absorption peak center f_c and the minimum value of the reflection loss K_{ref} for a filler with high electrical resistance of 2000NN decrease with an increase in the dielectric constant of the matrix. As for the composites with a 2000NM filler, the K_{ref}^{min} (ϵ' of the matrix) dependence passes through a minimum. The obtained composites can be considered as effective microwave-absorbing materials for the frequency range 1–6 GHz with peak attenuation of the electromagnetic wave in the range 14–27 dB and frequency band (less than 10 dB) in the range 1.1–2.5 GHz.

Keywords: ferrite-dielectric composites; Ni-Zn-ferrite-spinel 2000NN; Mn-Zn-ferrite-spinel 2000NM; radio-absorbing materials; matrix; filler; magnetic permeability; permittivity; electrical resistivity.

Введение

Задача получения композитных материалов актуальна вследствие необходимости разработки новых материалов с уникальными функциональными и конструкционными свойствами [1, 2]. Одни из доминирующих в производстве и изучении композиционных материалов — полимерные композиционные материалы (ПКМ), в которых полимеры выступают в качестве матриц, связывающих различные армирующие или функциональные наполнители в виде сфер, эллипсоидов, нитей, пластин, волокон и др. [1–3]. Результирующие характеристики ПКМ зависят от большого количества технологических параметров получения и отдельных свойств компонентов, но в первом приближении можно выделить следующие: распределение включений по объему матрицы и концентрация включений.

Необходимость получения ПКМ, способных поглощать или экранировать электромагнитное излучение (ЭМИ), очевидна из-за проблем с электромагнитной совместимостью компонентов в электронной аппаратуре, электромагнитным загрязнением окружающей среды и др. [3, 4]. Функциональные свойства радиопоглощающих ПКМ в СВЧ-диапазоне ЭМИ (ослабление, полоса поглощения, пиковое значение ослабления) зависят от таких физических параметров, как комплексные диэлектрическая ϵ^* и магнитная μ^* проницаемости, электропроводность σ . Анализируя частотные спектры данных параметров,

можно с приемлемой точностью прогнозировать радиопоглощающие характеристики материала. Отметим, что высокие значения ϵ^* и μ^* могут указывать на интенсивные процессы поляризации и намагничивания, при которых часть электромагнитной энергии расходуется на переориентацию диполей. Высокое значение σ может обуславливать возникновение вихревых токов в материале, что также способствует улучшению радиопоглощающих характеристик.

Радиопоглощающие характеристики ПКМ меняются при наличии включений. Так, включение в состав ПКМ магнитных окислов — ферритов [4, 5] — значительно повышает магнитные потери, особенно при частоте естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР). Ферритовая керамическая технология позволяет получать большую номенклатуру различных составов с широким диапазоном магнитных свойств [6], что дает возможность создавать огромное количество радиопоглощающих композитов (РПК) с включениями из ферритов. С использованием керамической технологии могут производиться как порошки, так и объемные изделия, которые можно измельчать (например, бракованные изделия). Кроме того, наночастицы или ультрадисперсные частицы ферритов [7, 8] также могут использоваться в качестве включений в РПК на основе полимеров. Заметим, что синтез наноматериалов в большинстве случаев достаточно сложен, а их практическое применение ограничено из-за до-

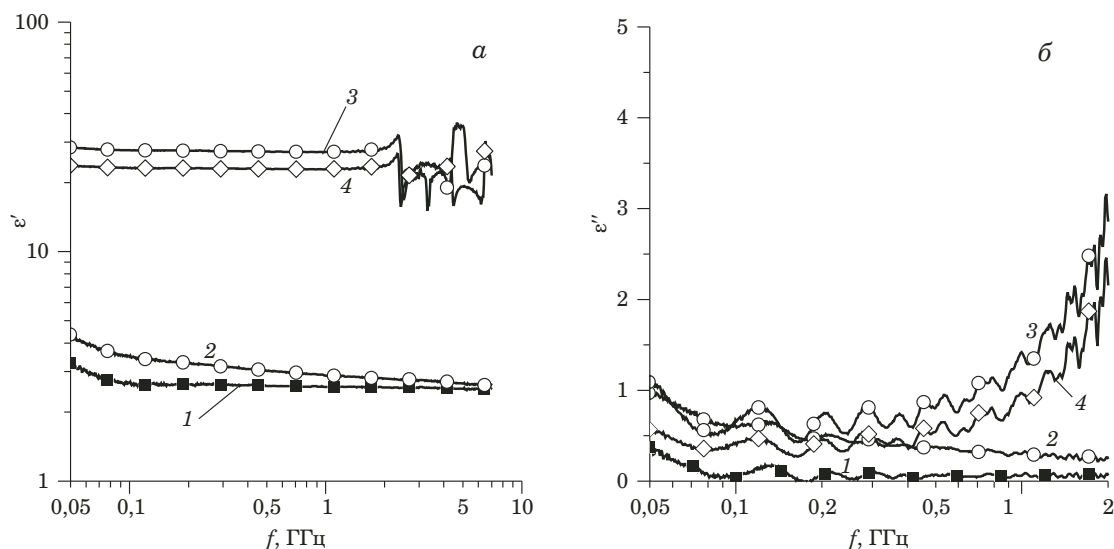


Рис. 1. Высокочастотные спектры действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости диэлектриков ПС525 (1), Ф2МВ (2), ЦТС (3), ТБК-3 (4)

Fig. 1. High-frequency spectra of the real ϵ' (a) and imaginary ϵ'' (b) parts of the dielectric permittivity of PS525 (1), F2MV (2), CTS (3), TBK-3 (4) dielectrics

роговизны и сложности процессов получения наполнителей.

Ферриты — высокостабильные, стойкие к атмосферным воздействиям и электромагнитному излучению материалы. В качестве полимерных матриц часто применяют термо- (полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен, поливиниловый спирт) и реактопластичные (эпоксидная смола) полимеры с низкой электропроводностью и выраженной гидрофобностью и стойкостью к внешним воздействиям соответственно.

Эффективным наполнителем для РПК могут служить оксидные сегнетоэлектрики, например, титанат бария BaTiO_3 [9, 10]. В таких материалах существование электрических диполей обуславливает процессы поляризации, которые могут давать существенный вклад в диэлектрические потери. При смешивании магнитных или электропроводящих добавок с сегнетоэлектрическими включениями возможно возникновение синергетического эффекта повышенного радиопоглощения.

Поиск оптимальных соотношений комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей осуществляют математически [11]. Вместе с тем экспериментальные данные зависимостей радиопоглощающих характеристик от диэлектрической проницаемости представляют интерес прежде всего с практической точки зрения.

Цель работы — исследование влияния массовой доли ферритового наполнителя, его электрических свойств на электромагнитные и радиопоглощающие свойства феррит-диэлектрических композитов.

Материалы, методика

В качестве исходных компонентов использовали промышленные ферриты марок 2000НН и 2000НМ (химические составы: $\text{Ni}_{0,32}\text{Zn}_{0,68}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Mn}_{0,58}\text{Zn}_{0,26}\text{Fe}_{0,16}\text{Fe}_2\text{O}_4$), в качестве матриц для композитов — полистирол ПС525, поливинилиденфторид (ПВДФ) Ф2МВ и сегнетоэлектрическую керамику ТБК-3 (состав: $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3 + 0,5\text{CoO}$) и ЦТС-21 (состав: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$). Отметим, что сополимер ПВДФ марки Ф2МВ (состав: $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_m-$, где $n = 71$, $m = 29$), как полимерный материал, широко применяют при разработке композитов, поскольку он, помимо сегнетоэлектрических свойств, обладает высокими конструкционными характеристиками [12 – 15].

Электромагнитные и радиопоглощающие свойства композитов исследовали на образцах в виде колец (внешний и внутренний диаметры — 16 и 7 мм, толщина — 6 мм). Кольца с матрицами из полимеров изготавливали следующим образом: порошки полимеров и феррита смешивали механически до получения однородной смеси, смесь после загрузки в пресс-форму из нержавеющей стали прессовали до давления 100 МПа и прогревали в течение 10 мин при температуре 200 °С (для полистирола — 90 °С). В случае композитов, в которых роль матрицы выполнял порошок сегнетоэлектрика, порошки пьезокерамики и феррита смешивали со связкой из водного раствора поливинилового спирта. Полученную смесь также прессовали (без воздействия температуры) с последующей сушкой при 60 °С.

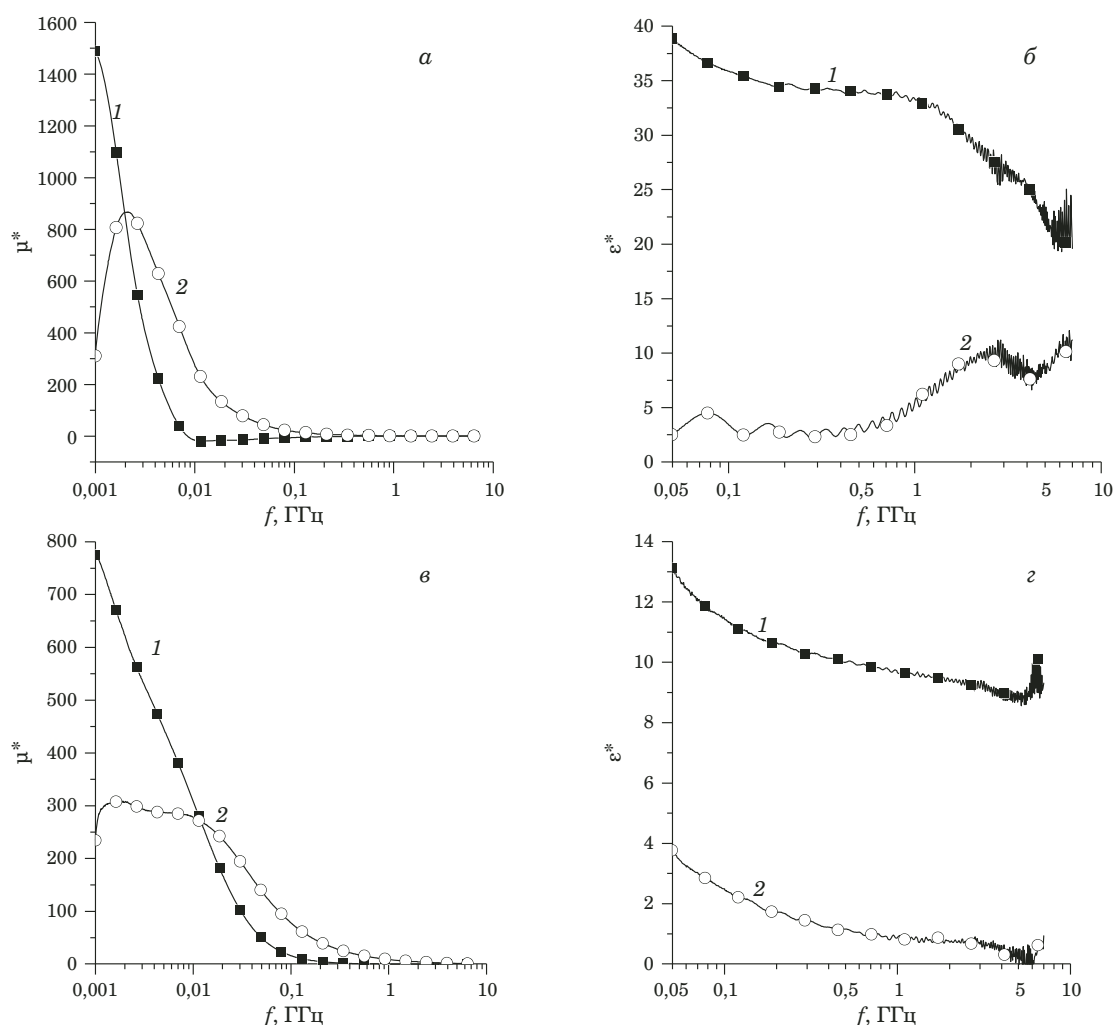


Рис. 2. Высоочастотные спектры комплексных магнитной μ^* и диэлектрической ε^* проницаемостей (действительная (1) и мнимая (2) части) ферритмагнетиков 2000NM (а, б) и 2000NN (в, г) соответственно

Fig. 2. High-frequency spectra of complex magnetic μ^* and dielectric ε^* permittivity (real (1) and imaginary (2) parts) of ferrimagnets 2000NM (a, b) and 2000NN (c, d), respectively

Обсуждение результатов

В качестве матриц использовали диэлектрические материалы — изоляторы (ПС525 — неполярный диэлектрик со слабым дипольным моментом) и сегнетоэлектрики (Ф2МВ, ТБК, ЦТС). Оксиды со структурой перовскита имеют выраженные сегнетоэлектрические свойства (после поляризации керамики), высокое значение диэлектрической проницаемости и точку Кюри $\sim 120^\circ\text{C}$ [16].

Частотные спектры диэлектрической проницаемости применяемых диэлектриков показаны на рис. 1. Видно, что значение диэлектрической проницаемости полимеров в 10 раз меньше, чем у керамических оксидных сегнетоэлектриков из-за наличия диполей в кристаллической решетке, созданных ее искажением. В рассматриваемом диапазоне частот выраженной дисперсии диэлектрической проницаемости не наблюдали. Как известно, релаксационная поляризация (ди-

польная, тепловая) в сегнетоэлектриках и полимерах приходится на диапазон $1 - 10^6$ Гц. По этой причине отсутствуют заметные частотные изменения значений ε' . Изменение диэлектрической проницаемости в диапазоне $2 - 7$ ГГц у образцов ТБК-3 и ЦТС-21 связано с резонансными процессами в измерительной ячейке.

Анализ спектров магнитной и диэлектрической проницаемостей показывает, что электрические свойства ферритового наполнителя и концентрация наполнителя влияют на вид частотных спектров композитов и значения ε^* , μ^* . Эти особенности, в свою очередь, определяют радиопоглощающие характеристики композитов.

Электрические свойства наполнителей характеризуются тем, что применяемый Mn-Zn-феррит можно отнести к полупроводникам (электропроводность на постоянном токе — 1 См/м), а Ni-Zn-феррит — к диэлектрикам (электропроводность на постоянном токе — $1,7 \cdot 10^{-7}\text{ См/м}$). Это

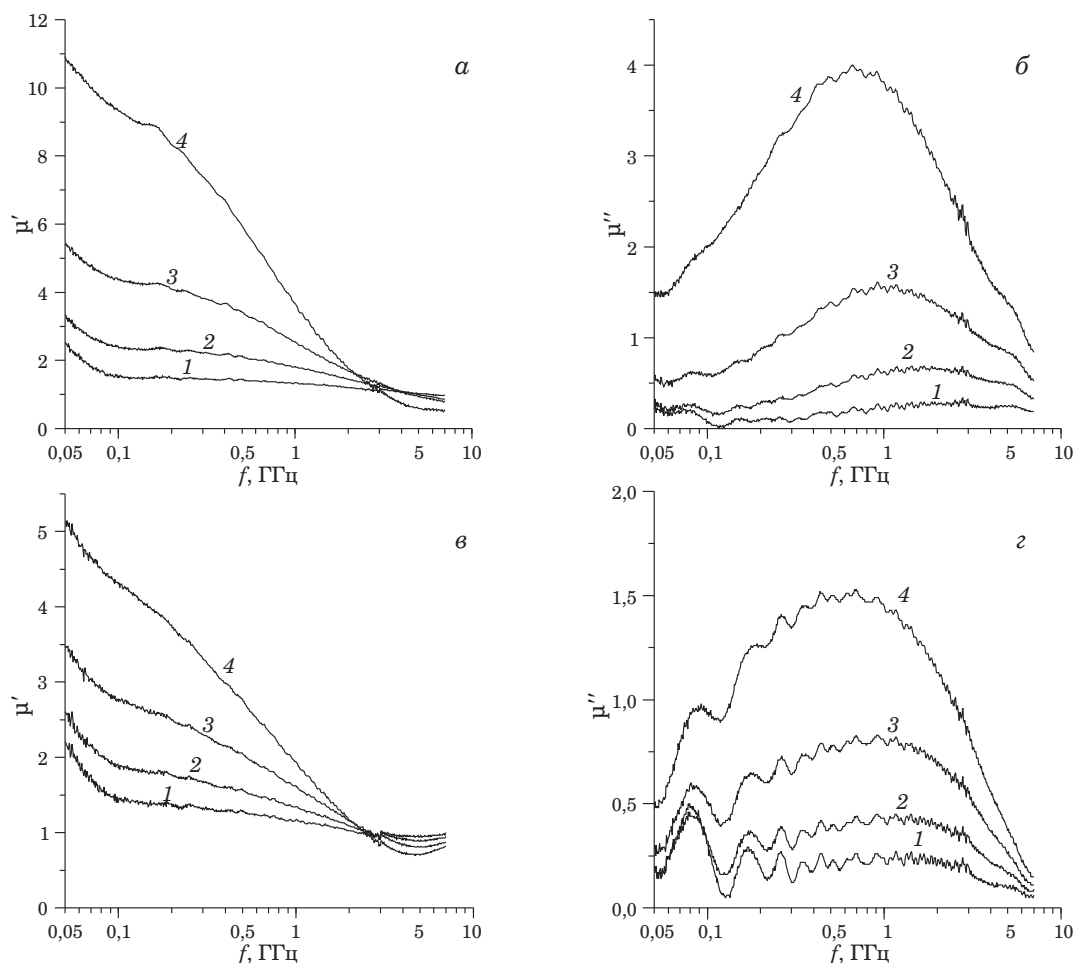


Рис. 3. Частотные зависимости действительной μ' и мнимой μ'' частей магнитной проницаемости композитов Ф2МВ/2000НМ (а, б) и Ф2МВ/2000НН (в, г) (концентрация — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 % (4))

Fig. 3. Frequency dependences of the real ϵ' and imaginary ϵ'' parts of the magnetic permeability of composites F2MV/2000NM (a, b) and F2MV/2000NN (c, d) (concentration — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80% (4))

связано с наличием в составе Mn-Zn-феррита ионов Fe^{2+} , которые увеличивают проводимость (прыжковый механизм Вервея) [17].

На рис. 2 приведены спектры диэлектрической и магнитной проницаемостей ферритовых колец 2000НМ и 2000НН. Несмотря на одинаковые значения начальной проницаемости, высокочастотные магнитные проницаемости сильно различаются. Уменьшение магнитной проницаемости с увеличением частоты ЭМИ связано с отставанием следования магнитных моментов за переменным полем. Особенно выражен спад при резонансном процессе (ЕФМР и резонансе доменных границ).

Измеренная начальная магнитная проницаемость на керамических кольцах 2000НМ и 2000НН составила 1755 и 2041 (коэрцитивная сила по индукции — ~ 15 А/м, индукция насыщения — 0,24 и 0,16 Тл). Резкий спад диэлектрической проницаемости ϵ' для феррита 2000НМ может быть вызван влиянием вихревых токов или превышением частоты перескоков между ионами

Fe^{2+} и Fe^{3+} [18]. Поскольку ферритовая керамика характеризуется такими параметрами, как начальная магнитная проницаемость, индукция насыщения, коэрцитивная сила, можно утверждать, что использовались ферритовые материалы с практически одинаковыми магнитными характеристиками.

Отметим, что по сравнению со спектрами магнитной проницаемости ферритовой керамики в композитах наблюдается частотный сдвиг области дисперсии $\mu^*(f)$. В композитах с включениями из Mn-Zn-феррита при высоких концентрациях ($C_m > 60\%$) также фиксируется слабо-выраженная дисперсия $\epsilon^*(f)$ [19 – 22].

Спектры магнитной проницаемости для составов Ф2МВ/2000НМ и Ф2МВ/2000НН представлены на рис. 3. Видно, что для композита с магнитными включениями из 2000НМ (см. рис. 3, б) частота дисперсии, оцениваемая по максимуму значения μ'' , заметно смещается в область низких частот. Заметим, что для композитов с ПС525 особенности частотных спектров

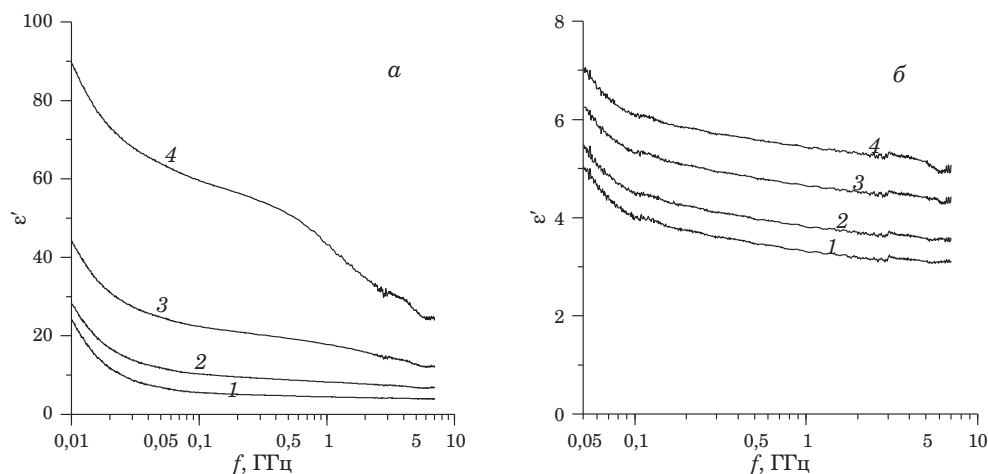


Рис. 4. Частотные спектры диэлектрической проницаемости ε' композитов Ф2МВ/2000НМ (а) и Ф2МВ/2000НН (б) (концентрация — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 % (4))

Fig. 4. Frequency spectra of the dielectric permittivity ε' of composites F2MB/2000NM (a) and F2MB/2000NN (b) (concentration — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80% (4))

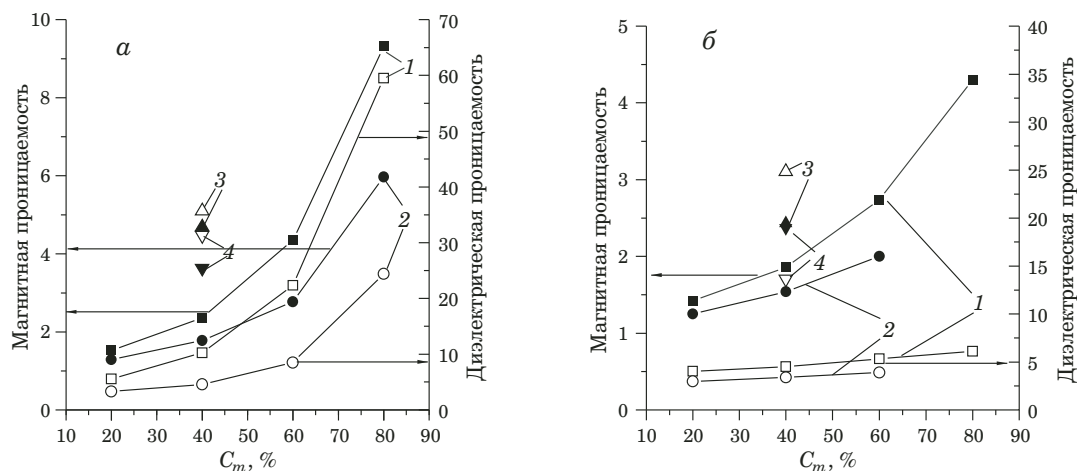


Рис. 5. Зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей от концентрации C_m в композитах Ф2МВ (1), ПС525 (2), ЦТС-21 (3) и ТВК-3 (4) на частоте $f = 100$ МГц (наполнитель — феррит 2000НМ (а) и 2000НН (б))

Fig. 5. Dependences of the magnetic and dielectric permittivity on the concentration C_m in composites F2MV (1), PS525 (2), CTS-21 (3) and TBK-3 (4) at a frequency of $f = 100$ MHz (filler — ferrite 2000NM (a) and 2000NN (b))

схожи, однако имеется различие в значениях магнитной проницаемости.

Электрические свойства ферритовых включений могут влиять на вид спектров диэлектрической проницаемости. Как показано на рис. 4, частотные зависимости для Ф2МВ/2000НМ демонстрируют слабовыраженную зависимость от частоты в диапазоне 1 – 7 ГГц. Особенно это проявляется для высоких концентраций.

Зависимости магнитной и диэлектрической проницаемостей от концентрации на частоте 100 МГц представлены на рис. 5. Для комплексной магнитной проницаемости композитов можно отметить, что значения μ' различаются при фиксированных концентрациях из-за разного заполнения объема включениями и особенностей

распределения компонентов. При выбранном способе смешения не удастся полностью избежать соприкосновения между собой ферритовых включений, что приводит к электрической и магнитной перколяции. Вследствие этого количество сквозных каналов через толщину композита может быть разным, что влияет на значения проницаемостей в СВЧ-области. Из-за более высоких значений ε' Mn-Zn-феррита в композитах с его добавлением наблюдается более выраженный рост этого параметра с увеличением концентрации.

На рис. 6 показаны спектры коэффициента отражения на металлической пластине полученных композитов (толщина — 6 мм). Для композита ПС525/2000НН ослабление не превышает

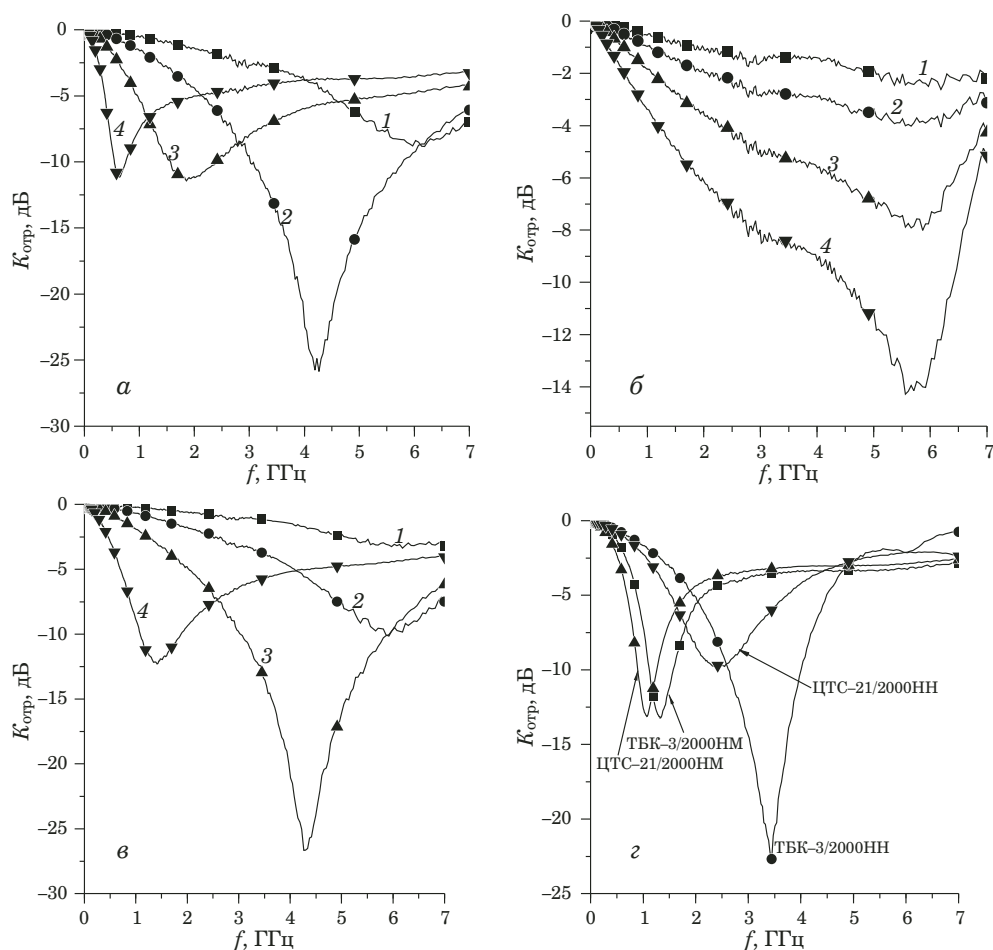


Рис. 6. Частотные спектры коэффициента отражения $K_{отр}$ композитов Ф2МВ/2000НМ (а), Ф2МВ/2000НН (б), ПС525/2000НМ (в), ТВК-3 и ЦТС-21 при $C_m = 40\%$ (г) (концентрация — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 % (4))

Fig. 6. Frequency spectra of the reflection coefficient of composites F2MV/2000NM (a), F2MV/2000NN (b), PS525/2000NM (c), TVK-3 and CTS-21 at $C_m = 40\%$ (d) (concentration — 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 % (4))

5 дБ для всех концентраций, поэтому спектры $K_{отр}(f)$ не приводятся.

Получили, что наиболее выраженными радиопоглощающими характеристиками обладают композиты: Ф2МВ/2000НМ, $C_m = 40\%$ ($K_{отр}^{мин} = -26$ дБ, $f_{ц} = 4,1$ ГГц, $\Delta f(-10 \text{ дБ}) = 2,5$ ГГц); Ф2МВ/2000НН, $C_m = 80\%$ ($K_{отр}^{мин} = -14$ дБ, $f_{ц} = 5,8$ ГГц, $\Delta f(-5 \text{ дБ}) = 5,5$ ГГц); ПС525/2000НМ, $C_m = 60\%$ ($K_{отр}^{мин} = -27,5$ дБ, $f_{ц} = 4,3$ ГГц, $\Delta f(-10 \text{ дБ}) = 2,5$ ГГц); ТВК-3/2000НН ($K_{отр}^{мин} = -23$ дБ, $f_{ц} = 3,5$ ГГц, $\Delta f(-10 \text{ дБ}) = 1,1$ ГГц). Схожие спектры коэффициента отражения имеют композиты ПС525/2000НМ и Ф2МВ/2000НМ при $C_m = 40$ и 60 % соответственно. Однако определение кажущейся плотности колец показало, что плотность композита Ф2МВ/2000НМ составляет 3,08, в то время как ПС525/2000НМ — 3,4 г/см³. Учитывая это, можно утверждать, что, как радиопоглощающий материал (РПМ), выгоднее использовать композит с матрицей из Ф2МВ, поскольку для РПМ предпочтительно быть максимально легковесными. Отметим также смеще-

ние центра пика $f_{ц}$ для композитов с проводящим Mn-Zn-ферритом с увеличением концентрации. В случае Ni-Zn-феррита смещение пика не наблюдалось.

С использованием спектров коэффициента отражения на металлической пластине для колец композитов получали зависимости некоторых параметров этих спектров от диэлектрической проницаемости матрицы. Зависимости $K_{отр}^{мин}$, $K_{отр}$ при фиксированной частоте 0,1 ГГц и положения центра минимума поглощения $f_{ц}$ от диэлектрической проницаемости ϵ' матрицы приведены на рис. 7 ($C_m = 40\%$). Видно, что пиковое значение $K_{отр}^{мин}$ проходит через минимум, однако положение минимума различно для композитов с Mn-Zn- и Ni-Zn-ферритом. Для зависимости $f_{ц}$ в случае композитов с включениями из 2000НМ падение кривой более выражено. Отметим также, что в композитах с Ni-Zn-ферритом $K_{отр}$ при частотах >3 ГГц слабо зависит от ϵ' матрицы, а для композитов с Mn-Zn-ферритом наблюдается спад кривой $K_{отр}(\epsilon')$ при частотах до 1 ГГц.

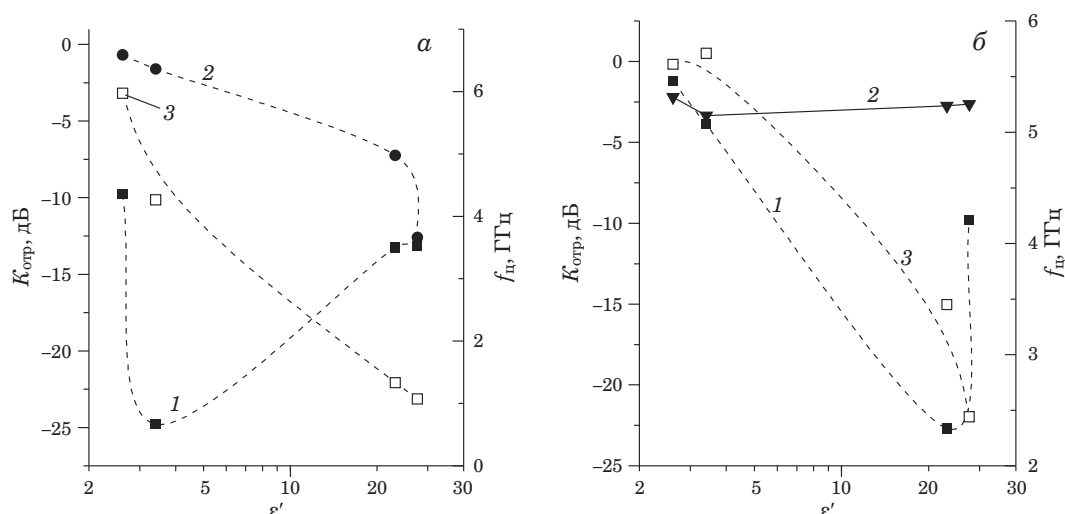


Рис. 7. Зависимости параметров спектров $K_{\text{отр}}(f)$ от диэлектрической проницаемости ε' матрицы (наполнитель 2000NM (a) и 2000NN (б)): 1 — $K_{\text{отр}}^{\text{мин}}$; 2 — $K_{\text{отр}}$ при фиксированной частоте 0,1 ГГц; 3 — положение минимума поглощения $f_{\text{ц}}$

Fig. 7. Dependences of the parameters of $K_{\text{ref}}(f)$ spectra on the dielectric permittivity ε' of the matrix (filler 2000NM (a) and 2000NN (b)): 1 — $K_{\text{ref}}^{\text{min}}$; 2 — K_{ref} at a fixed frequency 0.1 GHz; 3 — position of the minimum absorption f_c

Заключение

Анализ электрофизических и радиопоглощающих свойств феррит-диэлектрических композитов показывает, что электромагнитные свойства таких композитов в значительной степени определяются электрофизическими свойствами ферритовых включений. Высокая электропроводность Mn-Zn-феррита обуславливает выраженную зависимость ε' от концентрации включений и частотный сдвиг области дисперсии магнитной проницаемости. Данные особенности электромагнитных характеристик, в свою очередь, влияют на радиопоглощение в полученных образцах. Вместе с тем радиопоглощающие свойства композитов зависят также от диэлектрических свойств матрицы. Можно утверждать, что для композиций с 2000NN и 2000NM имеется определенное значение диэлектрической проницаемости матрицы, позволяющее максимизировать радиопоглощающие характеристики. Для композитов с наполнителем из Mn-Zn-феррита при диэлектрической проницаемости матрицы 2,5 – 3 и массовой концентрации $C_m = 40 - 60 \%$ пиковое ослабление может достигать 25 дБ на частоте 4,2 ГГц. С увеличением концентрации феррита марки 2000NM и ростом диэлектрической проницаемости матрицы радиопоглощающие свойства композитов ухудшаются. Для композитов на основе 2000NN при значениях ε' матрицы 2,5 – 3 выраженными радиопоглощающими свойствами характеризуются только композиты с $C_m = 80 \%$. Отличными характеристиками обладает композит ТВК-3/2000NN, у которого минимальный коэффициент отражения достигает – 22 дБ на частоте 3,5 ГГц. Таким образом, серии полученных

композитов можно рассматривать как радиопоглощающие материалы для диапазона частот 1 – 6 ГГц с максимальным ослаблением электромагнитного излучения в диапазоне 14 – 27 дБ и рабочей полосой частот (менее 10 дБ) в диапазоне 1,1 – 2,5 ГГц.

Финансирование

Работа выполнена за счет средств проекта К7-2022-053 (программы развития НИТУ «МИСИС» на 2021 – 2030 гг. и стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. — СПб.: Научные основы и технологии, 2010. — 822 с.
2. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. — СПб.: Научные основы и технологии, 2008. — 660 с.
3. Sankaran S., Deshmukh K., Ahamed M., Khadheer Pasha S. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: a review / Compos. — A: Appl. Sci. 2018. Vol. 114. P. 49 – 71. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.08.006
4. 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
5. Houbi A., Aldashevich Z., Atassi Y., et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: a review / J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 529. P. 167839. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167839
6. Летюк Л. М., Костишин В. Г., Гончар А. Н. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. — М.: МИСИС, 2005. — 352 с.

7. **Pullar R. C.** Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / *Prog. Mater. Sci.* 2012. Vol. 57. N 7. P. 1191 – 1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
8. **Narang S., Pubby K.** Nickel Spinel Ferrites: a review / *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. Vol. 519. P. 167163. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167163
9. **Meng X., Zhang X., Lu C., et al.** Enhanced absorbing properties of three-phase composites based on a thermoplastic-ceramic matrix (BaTiO₃ + PVDF) and carbon black nanoparticles / *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 18725. DOI: 10.1039/C4TA04493B
10. **Mandal A., Kumar Das C.** Effect of BaTiO₃ on the Microwave Absorbing Properties of Co-Doped Ni-Zn Ferrite Nanocomposites / *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. P. 39926. DOI: 10.1002/app.39926
11. **Kim S. S., Jo S. B., Gueon K. I., et al.** Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite-Rubber Composite in X-band Frequencies / *IEEE Trans. Magn.* 1991. Vol. 6. N 27. P. 5462 – 5464. DOI: 10.1109/20.278872
12. **Кочервинский В. В.** Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / *Усп. хим.* 1996. Т. 10. С. 936 – 987. DOI: 10.1070/rc1996v065n10abeh000328
13. **Saxena P., Shukla P.** A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / *Adv. Compos. Hybrid. Mater.* 2021. Vol. 4. P. 8 – 26. DOI: 10.1007/s42114-021-00217-0
14. **Ruan L., Yao X., Chang Y., et al.** Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride) / *Polymers*. 2018. Vol. 10. P. 228. DOI: 10.3390/polym10030228
15. **Martins P., Lopes A., Lanceros-Mendez S.** Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications / *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39. P. 683 – 706. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
16. **Panda P., Sahoo B.** PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review / *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 474. N 1. P. 128 – 143. DOI: 10.1080/00150193.2015.997146
17. **Крупичка С.** Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 2. — М.: Мир, 1976. — 491 с.
18. **Parashar J., Saxena V., Bhatnagar D., Sharma K.** Dielectric behaviour of Zn substituted Cu nano-ferrites / *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 394. P. 105 – 110. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.06.044
19. **Лопатин А., Казанцева Н., Казанцев Ю. и др.** Эффективность использования магнитных полимерных композитов в качестве радиопоглощающих материалов / *Радиотехника и электроника*. 2008. Т. 53. № 5. С. 517 – 526. DOI: 10.1134/S106422690805001X
20. **Kazantseva N. E.** Magnetic particle-filled polymer microcomposites / *Polymer Composites*. 2012. P. 613 – 672.
21. **Tsutaoka T.** Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites and their composite materials / *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. N 5. P. 2789 – 2796. DOI: 10.1063/1.1542651
22. **Исаев И. М., Костишин В. Г., Шакирязов Р. И. и др.** Радиопоглощающие и радиоэкранирующие характеристики феррит-полимерных композитов Mn-Zn феррит/П (ТФЭ-ВДФ) / *ЖТФ*. 2022. Т. 92. № 3. С. 462 – 471. DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52142.242-21
2018. Vol. 114. P. 49 – 71. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.08.006
4. **Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., Isaev I. M., Salogub D. V.** Study of radar absorbing characteristics of polymer composites with ferrite fillers / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 6. P. 31 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-31-45
5. **Houbi A., Aldashevich Z., Atassi Y., et al.** Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: a review / *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. Vol. 529. P. 167839. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167839
6. **Letyuk L. M., Kostishin V. G., Gonchar A. N.** Technology of ferrite materials of magnetoelectronics. — Moscow: MISiS, 2005. — 352 p. [in Russian].
7. **Pullar R. C.** Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / *Prog. Mater. Sci.* 2012. Vol. 57. N 7. P. 1191 – 1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
8. **Narang S., Pubby K.** Nickel Spinel Ferrites: a review / *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. Vol. 519. P. 167163. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167163
9. **Meng X., Zhang X., Lu C., et al.** Enhanced absorbing properties of three-phase composites based on a thermoplastic-ceramic matrix (BaTiO₃ + PVDF) and carbon black nanoparticles / *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 18725. DOI: 10.1039/C4TA04493B
10. **Mandal A., Kumar Das C.** Effect of BaTiO₃ on the Microwave Absorbing Properties of Co-Doped Ni-Zn Ferrite Nanocomposites / *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. P. 39926. DOI: 10.1002/app.39926
11. **Kim S. S., Jo S. B., Gueon K. I., et al.** Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite-Rubber Composite in X-band Frequencies / *IEEE Trans. Magn.* 1991. Vol. 6. N 27. P. 5462 – 5464. DOI: 10.1109/20.278872
12. **Kochervinsky V. V.** Structure and properties of block polyvinylidene fluoride and systems based on it / *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. P. 865. DOI: 10.1070/rc1996v065n10abeh000328
13. **Saxena P., Shukla P.** A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) / *Adv. Compos. Hybrid. Mater.* 2021. Vol. 4. P. 8 – 26. DOI: 10.1007/s42114-021-00217-0
14. **Ruan L., Yao X., Chang Y., et al.** Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride) / *Polymers*. 2018. Vol. 10. P. 228. DOI: 10.3390/polym10030228
15. **Martins P., Lopes A., Lanceros-Mendez S.** Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications / *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39. P. 683 – 706. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
16. **Panda P., Sahoo B.** PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review / *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 474. N 1. P. 128 – 143. DOI: 10.1080/00150193.2015.997146
17. **Krupichka S.** Physics of ferrites and related magnetic oxides. — Moscow: Mir, 1976. — 491 p. [in Russian].
18. **Parashar J., Saxena V., Bhatnagar D., Sharma K.** Dielectric behaviour of Zn substituted Cu nano-ferrites / *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 394. P. 105 – 110. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.06.044
19. **Lopatin A., Kazantseva N., Kazantsev Yu., et al.** The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials / *J. Commun. Technol. Electron.* 2008. Vol. 53. N 5. P. 487 – 496. DOI: 10.1134/S106422690805001X
20. **Kazantseva N. E.** Magnetic particle-filled polymer microcomposites / *Polymer Composites*. 2012. P. 613 – 672.
21. **Tsutaoka T.** Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites and their composite materials / *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. N 5. P. 2789 – 2796. DOI: 10.1063/1.1542651
22. **Isaev I. M., Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., et al.** Radar absorbing and shielding characteristics in ferrite-polymer composites Mn-Zn ferrite/P(TFE-VDF) / *J. Tech. Phys.* 2022. Vol. 92. N 3. P. 462 – 471 [in Russian]. DOI: 10.21883/TP.2022.03.53269.242-21

REFERENCES

1. **Mikhailin Yu. A.** Structural polymer composite materials. — St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008. — 822 p. [in Russian].
2. **Mikhailin Yu. A.** Special polymer composite materials. — St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2008. — 660 p. [in Russian].
3. **Sankaran S., Deshmukh K., Ahamed M., Khadheer Pasha S.** Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: a review / *Compos. — A: Appl. Sci.*

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-53-59>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ

© Роман Дмитриевич Капустин, Валерий Иванович Уваров,
Андрей Олегович Кириллов*, Владислав Олегович Копытский

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН (ИСМАН), Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8; *e-mail: kira@ism.ac.ru

*Статья поступила 5 июня 2023 г. Поступила после доработки 28 июня 2023 г.
Принята к публикации 23 октября 2023 г.*

Пористые керамические материалы с высокой производительностью фильтрования широко применяются в условиях интенсивных химических, термических и радиационных нагрузок. В работе представлены результаты исследования структуры и морфологии порового пространства керамических мембран. В качестве основного компонента-заполнителя использовали ультрадисперсный тугоплавкий порошок Y_2O_3 . Синтез осуществляли методами компактирования, технологического горения и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Применение ультрадисперсных спекающих добавок с высокоразвитой поверхностью (MgO — 5 мкм, SiC — 3, SiO_2 — 5 мкм) позволило обеспечить энергоэффективность синтеза высокопористых керамических материалов при низких температурах. Анализ структуры и порового пространства методом ртутной порометрии и альтернативными методами показал, что средний размер пор в синтезированном 3D матричном композиционном материале на основе матрицы из ортосиликата иттрия с наполнителем из оксида иттрия составляет 1,1 мкм, эквивалентный гидравлический диаметр пор — около 100 нм. Разница определяется вариативностью сечений и высокой извилистостью поровых каналов. Поскольку плотность материала составляет 2,3 г/см³, а прочность на сжатие — около 2 МПа, материал может легко подвергаться механической обработке твердосплавными инструментами и перспективен для создания изделий сложной формы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективной технологии одностадийного производства фильтров на основе оксида иттрия с высокой пористостью для применения в условиях воздействия радиационного излучения, агрессивных сред и высоких температур.

Ключевые слова: порошки Y_2O_3 ; кубическая сингония; компактирование; керамика; фильтр; нанопористость.

STUDY OF THE STRUCTURE OF YTTRIUM-BASED NANOPOROUS CERAMIC MATERIALS

© Roman D. Kapustin, Valery I. Uvarov, Andrey O. Kirillov*, Vladislav O. Koputsky

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS (ISMAN), 8, ul. Academica Osipyan, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia; *e-mail: kira@ism.ac.ru

Received June 5, 2023. Revised June 28, 2023. Accepted October 23, 2023.

Porous ceramic materials with high filtration performance are widely used in conditions of high chemical, thermal and radiation loads. The results of studying the structure and morphology of the pore space of ceramic membranes are presented. Ultradispersed refractory powder Y_2O_3 was used as a main component-filler. The synthesis was carried out using compaction, technological combustion and self-propagating high-temperature synthesis. The use of ultradisperse sintering additives with highly developed surface (MgO — 5 μm , SiC — 3, SiO_2 — 5 μm) allowed us to ensure the energy efficiency of synthesis of high-porous ceramic materials at low temperatures. Analysis of the structure and pore space using mercury porometry and alternative methods showed that the average pore size in the synthesized 3D matrix composite material based on yttrium orthosilicate matrix with yttrium oxide filler is 1.1 μm , the equivalent hydraulic pore diameter being about 100 nm. The difference is attributed to the variability of cross sections and high tortuosity of pore channels. Since the density of the material is 2.3 g/cm³ and the compressive strength is about 2 MPa, it can be easily machined with carbide tools being a promising material for manufacturing products with complex shapes. The obtained results can be used in developing energy-effi-

cient technologies of one-stage production of yttrium oxide-based filters with high porosity to be used under conditions of exposure to radiation, aggressive media and high temperatures.

Keywords: Y_2O_3 powders; cubic syngony; compacting; ceramics; filter; nanoporosity.

Введение

Пористые материалы и изделия, включая полимерные фильтры, широко применяют для различных задач фильтрации [1 – 3]. К недостаткам полимерных фильтров относят низкие прочность, коррозионную и термическую стойкости, а также малый срок службы [4].

Отсутствие большинства этих недостатков у фильтров из пористых керамических материалов позволяет использовать их при высоких температурах и в агрессивных средах в процессах фильтрации, разделения газов, различных электрохимических процессах, когда применение других материалов зачастую технологически невозможно [3]. Отметим, что радиационная стойкость керамических изделий из различных оксидов (алюминия (поли- и монокристаллического), бериллия, скандия, иттрия, циркония и др.) существенно различается [5].

Наиболее сильное влияние облучение оказывает на механические свойства и коррозионную стойкость вследствие радиационного распухания кристаллической решетки материала и разрушения связей. Так, самое существенное деструктивное влияние на конструкционные узлы и элементы реакторов оказывает нейтронное облучение. Частицы — продукты ядерной реакции (например, нейтроны или ионы) — движутся с высокой скоростью до столкновения с препятствием. При соударении они передают свою кинетическую энергию атомам кристаллической решетки материалов, что приводит к каскаду атомных смещений и накоплению точечных дефектов в виде пар Френкеля [6].

Обратному процессу рекомбинации накопленных точечных дефектов препятствует каскадность их накопления. Анизотропность характера накапливаемых изменений зависит как от концентрации, так и конфигурации радиационных дефектов, определяемых анизотропией кристаллической решетки материала, подвергаемого бомбардировке. Чем ниже соразмерность трансляций (граней и углов) кристаллической решетки облучаемого материала, тем нестабильней процесс рекомбинации и выше анизотропия радиационного распухания. Таким образом, наиболее стабильными при воздействии радиации могут оставаться материалы, обладающие изотропной категорией системы кристаллической решетки, т.е. кубической [7].

Фильтрующие элементы из высокотемпературной керамики на основе оксида иттрия могут

не только выдерживать интенсивные радиационные и химические нагрузки, но и длительное время работать в условиях высоких плотностей потоков продуктов ядерного деления. Еще одно их преимущество — простота регенерации посредством периодического удаления накопившихся загрязнений (радиоактивной пыли) обратной продувкой или промывкой.

Эффективный синтез керамических материалов требует понимания механизмов регулирования пористости и проницаемости материалов в широких пределах, а также возможности получения материалов с заданной пористостью и величиной пор [8]. Необходима качественная оценка влияния структурно-размерных факторов на физико-механические характеристики синтезируемого материала.

Цель работы — исследование структуры и морфологии порового пространства керамических мембран (в том числе нанопористых) на основе оксида иттрия, синтезированных для фильтрующих элементов.

Материалы, методика, оборудование

В синтезируемом керамическом материале пористость и размер пор зависят от нескольких исходных технологических параметров, основные из которых — размер частиц исходных порошков, соотношение размера зерен заполнителя и связки в исходной шихте, а также давление прессования и режим термообработки материала.

Разработку функциональных радиационно-, термически- и коррозионно-стойких керамических материалов осуществляли на основе тугоплавкого порошка Y_2O_3 , обладающего кубической кристаллической решеткой. Отметим, что оксид иттрия имеет один важный технологический недостаток — инертность к спеканию, поэтому необходимо использовать либо высокие температуры обжига, либо специальные спекающие добавки, существенно снижающие эту температуру.

Для энергоэффективного синтеза высокопористых мембран с заданным размером пор на основе тугоплавких, инертных к спеканию компонентов применяли сочетание методов компактирования (прессования, экструзии), технологического горения и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [9, 10]. Это позволяло не использовать высокие температуры для спекания и упрочнения.

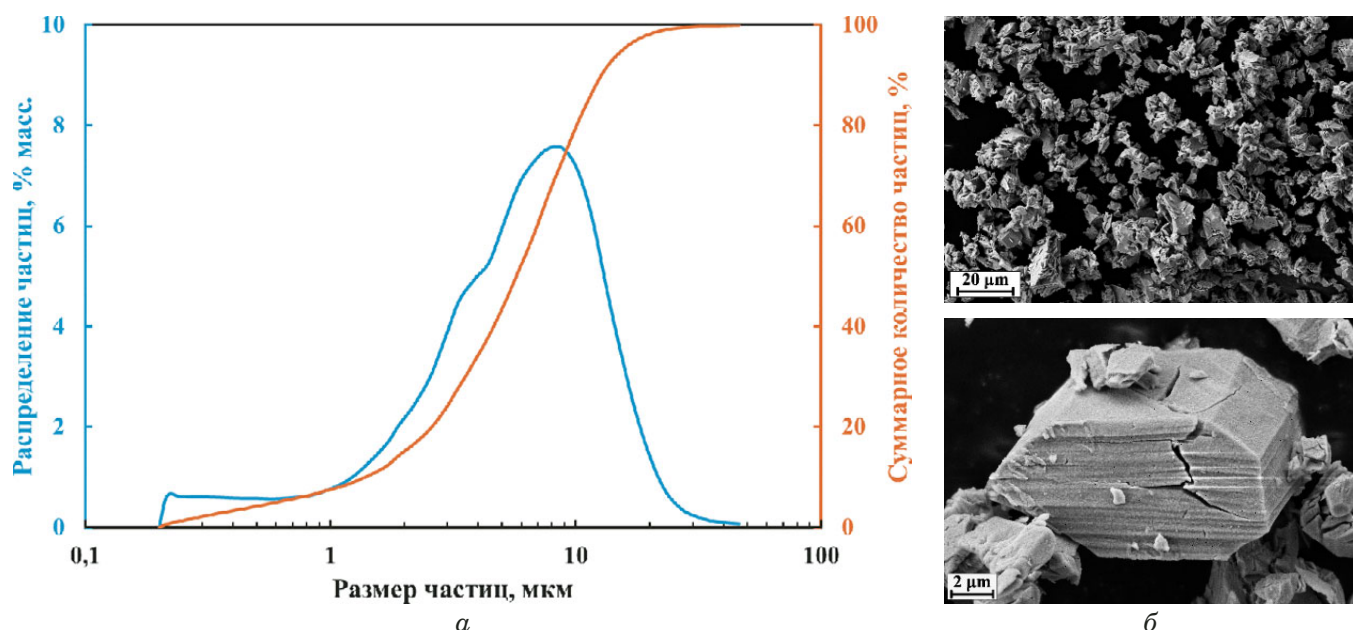


Рис. 1. Распределение частиц исходного порошка Y_2O_3 по размерам (а) и его микроструктура (б)

Fig. 1. Particle size distribution (a) and the microstructure (b) of the original Y_2O_3 powder

В качестве основного компонента (заполнителя) в исходной порошковой смеси применяли ультрадисперсный порошок Y_2O_3 марки Ито-В. Распределение частиц порошка по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц Micro Sizer 201 [11]. Результат измерений представлен на рис. 1.

Размеры частиц заполнителя Y_2O_3 варьировались от 0,2 до 50 мкм, при этом основная масса частиц (80 %) обладала размерами от 3 до 20 мкм. Удельная поверхность исходного порошка Y_2O_3 составляла $3,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для интенсификации спекания и усиления связи между зернами заполнителя в качестве связки в исходную шихту вводили добавки ультрадисперсных компонент с высокоразвитой поверхностью: MgO — <5 мкм (ГОСТ 4526–75); SiC — ~3; SiO_2 — ~5 мкм (марки SYLOID AL-1 FP). Кроме того, для связки вводили порошок карбида кремния, приготовленный методом СВС. Полученный таким образом продукт синтеза включал β -фазу карбида кремния (90 % масс.) и представлял собой конгломераты, состоящие из частиц равноосной формы со средним диаметром 2 – 3 мкм.

Смешение порошка заполнителя Y_2O_3 со спекающими добавками проводили в смесителе типа drum tumbler в течение 2 ч (скорость — 30 об/мин), одноосное прессование — на гидравлическом прессе при давлении 40 – 70 МПа в течение 15 с. Полученные в форме диска (диаметр — 40, толщина — 8 мм) образцы (рис. 2) спекали в лабораторной камерной электропечи в среде воздуха при температуре 1400 °С.



Рис. 2. Синтезированный экспериментальный образец

Fig. 2. Synthesized experimental sample

Структуру синтезированных материалов (фазовый состав, размерности, формфакторы микроструктурных составляющих) исследовали методами рентгенофазового анализа ($CuK\alpha$ -излучение, $2\theta = 20 - 80^\circ$) и сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Ultra+, Oxford Inca spectrometer and Aztec software). Открытую пористость изготовленных мембран определяли методом вакуумирования с последующим насыщением жидкости (ГОСТ 2409–80), удельную поверхность — одноточечным методом БЭТ (методом Брунауэра, Эммета и Теллера на основе теории полимолекулярной адсорбции) на приборе «Газохром-3101».

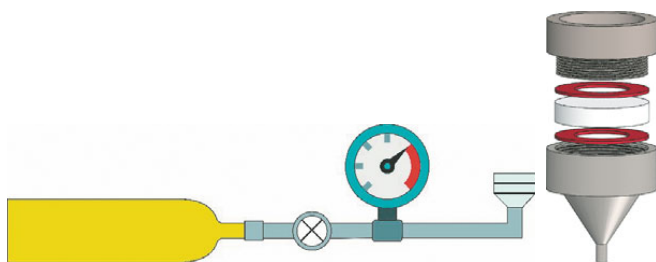


Рис. 3. Установка для определения размера пор керамических образцов

Fig. 3. Pore size test rig for ceramic samples

Размер полученных пор определяли также методом точки пузырька, для чего использовали специализированную лабораторную установку (рис. 3). Данный способ применим при исследовании полимерных ультра- и микрофильтрационных мембран с размером пор 0,1 – 15 мкм. Метод заключается в измерении минимального давления газа, требуемого для прохождения пузырька газа через поры плоской гидрофильной (гидрофобной) мембраны, пропитанной водой (спиртом).

Обсуждение результатов

Строение пористой керамики зависит от размера и формы зерен заполнителя, его соотношения со спекающейся упрочняющей тонкозернистой составляющей, от давления прессования, наличия и количества пластификаторов и жидких органических связок, облегчающих прессование, и от режимов термообработки [12, 13].

На основе массива эмпирических данных по синтезу пористых керамических материалов [14, 15] было определено, что для получения фильтров с целевым размером пор 100 – 200 нм исходный порошок-заполнитель Y_2O_3 необходимо смешать с ультрадисперсными спекающими добавками в соотношении 87:13 по массе.

Существенное влияние на порообразование оказывает также прилагаемое давление прессования, которое дает возможность регулировать пористость материала и в некоторых пределах менять размер пор, что позволяет получить материал с требуемыми свойствами.

Плотность образцов при холодном прессовании нелинейно возрастает с повышением давления прессования в пресс-формах, и кривая уплотнения порошкового материала включает три основные стадии [4, 16]. На первой происходит укладка частиц, прежде всего за счет устранения свободных пространств между ними и увеличения площади контактов в процессе взаимного скольжения частиц, но без их деформации. Вторая стадия не всегда ярко выражена. Основное ее проявление — упругая деформация (отталкива-

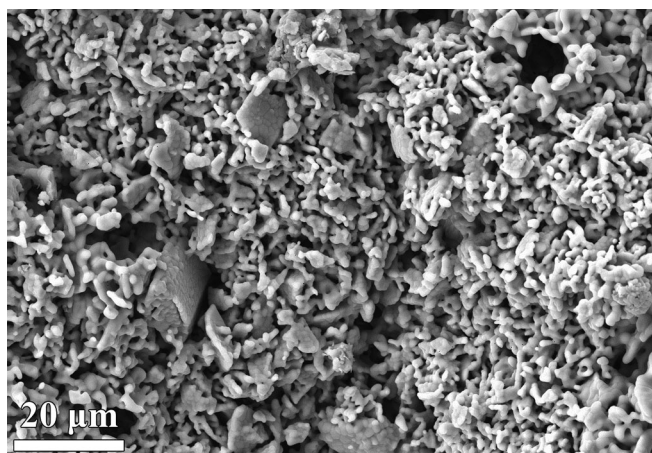


Рис. 4. Микроструктура излома образца

Fig. 4. Microstructure of the sample fracture

ние) частиц, поскольку большая часть пустот была ликвидирована на первой стадии. Вследствие этого частицы плотно соприкасаются друг с другом и оказывают сопротивление сжатию. На третьей стадии деформация частиц становится необратимой пластической либо происходит хрупкое разрушение частиц.

С увеличением плотности уменьшается поровое пространство в материале. Следовательно, зависимости пористости и размера пор от давления прессования будут обратными по отношению к кривой зависимости плотности от давления прессования.

Для достижения требуемых прочностных и эксплуатационных свойств мембраны следует проводить прессование в области давлений в пределах упругой деформации (вторая стадия). Экспериментально было установлено, что оптимальная область давлений прессования для используемой порошковой смеси — 40 – 70 МПа. В этих пределах возможно достижение целевого размера пор материала с обеспечением максимальной пористости при одновременном получении оптимальных физико-механических характеристик.

На рис. 4 приведена микроструктура излома пористого керамического образца. Морфология материала позволяет сделать вывод о высоко-развитой пористой структуре, представляющей собой трехмерную ячеистую сеть, которая несколько неоднородна по размеру и форм-фактору основных структурных элементов. Очевидно, это связано с тем, что порошок заполнителя при размере большинства зерен около 10 мкм обладал вариативностью размеров основной массы частиц в пределах 3 – 20 мкм.

Агрегаты оксида иттрия, частично сохранившиеся после прохождения процесса синтеза, равномерно распределены в объеме материала (см.

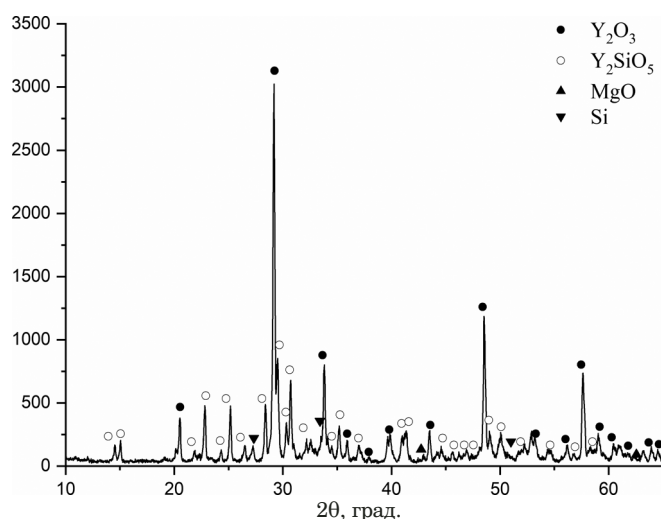


Рис. 5. Фазовый состав пористого керамического материала

Fig. 5. Phase composition of a porous ceramic material

рис. 4). При этом по краям частиц наблюдается наличие литых структур, образованных в результате жидкофазного спекания. Остальной объем материала составляют высокоразвитые дендритные структуры в виде непрерывной матрицы. Эти синтезированные структуры визуальнo идентифицируются как ортосиликат иттрия (Y_2SiO_5) [17, 18], образовавшийся в процессе спекания в жидкой фазе с участием связующих добавок. Добавки кремнийорганических связок в процессе синтеза образуют активный SiO_2 , взаимодействующий с оксидом иттрия с образованием Y_2SiO_5 .

Данные структуры формируют прочный каркас мембраны с развитой сетчато-ячеистой структурой. Морфология материала обладает неоднородностью в микромасштабе, но в макромасштабе она однородна во всех направлениях. Таким образом, синтезирован 3D матричный изотропный композиционный керамический материал с матрицей на основе ортосиликата иттрия и наполнителем из Y_2O_3 .

Поры в синтезированном материале имеют формы в основном округлые и эллипсоидные. Видимый размер пор варьируется от 0,2 до 2 мкм, что на порядок меньше размера частиц наполнителя (± 10 мкм). Однако определение пористости и размера пор образцов по снимкам электронной микроскопии затруднено, поскольку поры, как правило, характеризуются объемной пространственной структурой переменного диаметра.

Получили следующие результаты исследования порового пространства: средняя открытая пористость — 48 %, удельная поверхность — $1,8 \text{ м}^2/\text{г}$, эквивалентный гидравлический диаметр открытых пор — 100 нм.

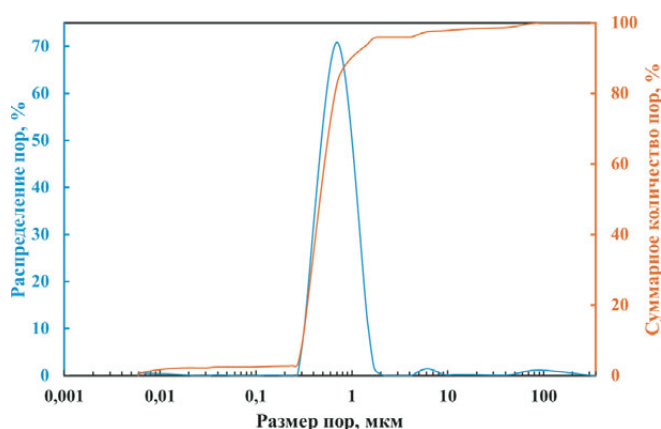


Рис. 6. Распределение пор по размерам в материале (метод ртутной порометрии)

Fig. 6. Pore size distribution in the material (mercury porosimetry method)

Анализ фазового состава излома пористого керамического материала, проведенный с помощью РФА, выявил наличие Y_2O_3 , ортосиликата иттрия и оксида магния (рис. 5). Заметим, что ортосиликат иттрия образовался в результате частичного взаимодействия порошков в процессе жидкофазного спекания ультрадисперсных добавок SiO_2 и карбида кремния.

Методом ртутной порометрии установили, что пористый керамический материал на основе заполнителя Y_2O_3 обладает практически идентичным медианным размером пор как по объему интрузии ртути, так и по площади поверхности. В сочетании с дендритными структурами ортосиликата иттрия сформирован материал с развитой поверхностью с обеспечением формирования в нем преобладающего количества пор наноразмерного диапазона (более 76 %) (рис. 6).

В таблице приведены физико-механические характеристики синтезированного композиционного материала, состоящего из матрицы на основе ортосиликата иттрия с наполнителем из оксида иттрия.

Проведенные исследования показали, что пористость и удельная поверхность, измеренные ртутной порометрией и альтернативными способами, хорошо коррелируют между собой для данного материала, большинство пор которого превышают 100 – 200 нм. Средний размер пор, определенный методом ртутной порометрии (1111 нм), примерно на порядок превосходит эквивалентный гидравлический диаметр каналов (100 нм) в материале, измеренный методом точки пузырька. Это связано прежде всего с вариативностью сечения открытых поровых каналов в сочетании с их высокой извилистостью — отношением истинного пути течения среды через поровое пространство материала к толщине образца.

Физико-механические характеристики синтезированного композиционного материала

Physical and mechanical characteristics of the synthesized composite material

Характеристика	Метод	Значение
Удельная поверхность, м ² /г	БЭТ	1,8
Общая поверхность пор, м ² /г	Ртутная порометрия	0,838
Медианный размер пор по объему, нм	Ртутная порометрия	1241,7
Медианный размер пор по поверхности, нм	Ртутная порометрия	981,4
Средний размер пор (4V/A), нм	Ртутная порометрия	1111
Размер пор, нм	По точке пузырька (ГОСТ 26849–86)	100
Плотность, г/см ³	Ртутная порометрия	2,3126
Пористость, %	Вакуумирование и насыщение (ГОСТ 2409–80)	48
Пористость, %	Ртутная порометрия	53,8252
Коэффициент извилистости	Ртутная порометрия	32
Проницаемость (по воздуху), мДарси	ГОСТ 11573–98	400
Проницаемость (жидкостная), мДарси	Ртутная порометрия	3,4896

Данное соотношение в синтезированном пористом материале на основе Y_2O_3 , определенное методом ртутной порометрии, составило около 1/32. Такой очень высокий показатель извилистости можно объяснить 3D матричной морфологией микроструктуры, включающей пространственную сеть дендритных наноструктур на основе ортосиликата иттрия и заполнителя из Y_2O_3 .

Заметим, что в исследованиях пористых сред широко применяют теорию «гидравлического радиуса», основанную на уравнении Козени и учитывающую коэффициент извилистости поровых каналов. Поэтому для синтезированного материала не только вариативность сечений каналов, но и их высокая извилистость (в данном случае коэффициент — 32) определяют существенные различия средних размеров пор, рассчитанных на основании результатов измерений методами ртутной порометрии и точки пузырька.

Обладая порами в основном субмикронного размера и эквивалентным гидравлическим диаметром каналов 100 нм, синтезированный пористый керамический материал газопроницаем, а его жидкостная проницаемость составляет около 3,5 мДарси. Такие характеристики позволяют создавать изделия (например, керамические фильтры) на его основе, способные работать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред и радиационного излучения.

Заключение

При создании пористых керамических материалов на основе инертного к спеканию Y_2O_3 применяли сочетание методов компактирования, технологического горения и СВС, для повышения энергоэффективности синтеза — ультрадисперсные спекающие добавки с высокоразвитой поверхностью (MgO — <5 мкм, SiC — ~3, SiO₂ — ~5 мкм). Методами СЭМ и РФА установили, что

в результате фазовых превращений синтезируется ортосиликат иттрия в виде высокоразвитых сетчато-ячеистых дендритных наноструктур как следствие частичного взаимодействия порошков оксида иттрия и ультрадисперсных добавок в процессе жидкофазного спекания. Анализ структуры и параметров порового пространства методом ртутной порометрии и альтернативными методами выявил высокую корреляцию измеренных параметров пористости и удельной поверхности для исследуемого материала, размеры большинства пор которого превышают 100 – 200 нм. Однако средний размер пор, определенный методом ртутной порометрии (1111 нм), примерно на порядок превышает эквивалентный гидравлический диаметр каналов (100 нм), измеренный методом точки пузырька, вследствие неоднородности пространственной структуры и высокой извилистости поровых каналов.

Синтезирован 3D матричный композиционный материал на основе матрицы из ортосиликата иттрия с наполнителем из оксида иттрия (открытая пористость — более 50 %, удельная поверхность — около 1,8 м²/г). Средний размер пор в материале — 1,1 мкм, при этом эквивалентный гидравлический диаметр пор — около 100 нм, разница определяется вариативностью сечений и высокой (коэффициент — 32) извилистостью поровых каналов. Поскольку плотность материала — 2,3 г/см³, а прочность на сжатие — около 2 МПа, он легко подвергается механической обработке твердосплавными инструментами и перспективен для создания изделий сложной формы.

Финансирование

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-23-00739).

ЛИТЕРАТУРА

1. Артюшин В. Р., Волокитин Г. Г., Лысак Г. В. и др. Система очистки сточных вод с использованием полипропиленового тонковолокнистого материала / Вестник ТГАСУ. 2011. Т. 1. № 30. С. 170 – 177.
2. Weston M. H., Peterson G. W., Browe M. A., et al. Removal of airborne toxic chemicals by porous organic polymers containing metal-catecholates / Chem. Commun. 2013. Vol. 29. P. 2995 – 2997. DOI: 10.1039/c3cc40475g
3. Chmielewski A., Harasimowicz M., Zakrzewska-Trznadel G. Membrane technologies for liquid radioactive waste treatment / Czech. J. Phys. 1999. Vol. 49. N 1. P. 979 – 985. DOI: 10.1007/s10582-999-1027-y
4. Сирота В. В., Груздева Е. В., Иванисенко В. В. Влияние давления прессования на структуру и механические свойства керамики ZrO_2 — 8 % Y_2O_3 / Научные ведомости БелГУ. 2012. Т. 11. № 130. С. 127 – 133.
5. Астапова Е. С., Костюков Н. С. Влияние реакторного облучения на $\alpha-Al_2O_3$ в электроизоляционной керамике / Атомная энергия. 1995. Т. 78. С. 336 – 338.
6. Забавичев И. Ю., Потехин А. А., Пузанов А. С. и др. Моделирование образования каскада смещений и переходных ионизационных процессов в кремниевых полупроводниковых структурах при нейтронном воздействии / Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 9. С. 1279 – 1284. DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48139.23
7. Балкевич В. Л. Техническая керамика. — М.: Стройиздат, 1984. — 256 с.
8. Uvarov V. I., Kapustin R. D., Kirillov A. O., et al. Influence of structural-dimensional factor and catalytically active additives of Fe_2O_3/Cr_2O_3 in $\alpha-Al_2O_3$ -based membranes on hydrocarbon dehydrogenation / J. As. Ceram. Soc. 2021. Vol. 9. N 3. P. 806 – 814. DOI: 10.1080/21870764.2021.1920133
9. Borovinskaya I., Merzhanov A., Uvarov V. Capillary-porous SHS materials for filtration of liquids and gases / Science-production. 2001. Vol. 10. P. 28 – 32.
10. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / Int. Mater. Rev. 2017. Vol. 62. P. 203 – 239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291
11. Карпюк П. В., Кузнецова Д. Е., Богатов К. Б., Досовицкий Г. А. Определение гранулометрического состава порошков алюмоиттриевого граната методом лазерной дифракции / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 9. С. 35 – 40.
12. Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Гузман И. Я., Лукин Е. С. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. — М.: Стройиздат, 1972. — 352 с.
13. Гузман И. Я. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов. — М.: Стройматериалы, 2003. — 496 с.
14. Uvarov V. I., Kapustin R. D., Fedotov A. S., et al. Synthesis of porous ceramic materials for catalytically active membranes by technological combustion and sintering / Glass Ceram. 2020. Vol. 77. P. 221 – 225. DOI: 10.1007/s10717-020-00275-8
15. Uvarov V. I., Kapustin R. D., Kirillov A. O. Nanoporous high-temperature filters based on ceramic SHS materials / Ceram. Int. 2020. Vol. 46. N 14. P. 23180 – 23185. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.098
16. Остроушко А. А., Могильников Ю. В. Физико-химические основы получения твердотельных материалов электронной техники: учеб. пособие для вузов. — Екатеринбург: Уральский ун-т, 2011. — 158 с.
17. Suna Z., Wang J., Li M., et al. Mechanical properties and damage tolerance of Y_2SiO_5 / J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 2895 – 2900. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.029
18. Wu Z., Sun L., Wang J. Synthesis and characterization of porous Y_2SiO_5 with low linear shrinkage, high porosity and high strength / Ceram. Int. 2016. Vol. 42. P. 14894 – 14900. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.014

REFERENCES

1. Artyushin V. R., Volokitin G. G., Lysak G. V., et al. Waste-water treatment system using polypropylene thin fiber material / Vestn. TGASU. 2011. Vol. 1. N 30. P. 170 – 177 [in Russian].
2. Weston M. H., Peterson G. W., Browe M. A., et al. Removal of airborne toxic chemicals by porous organic polymers containing metal-catecholates / Chem. Commun. 2013. Vol. 29. P. 2995 – 2997. DOI: 10.1039/c3cc40475g
3. Chmielewski A., Harasimowicz M., Zakrzewska-Trznadel G. Membrane technologies for liquid radioactive waste treatment / Czech. J. Phys. 1999. Vol. 49. N 1. P. 979 – 985. DOI: 10.1007/s10582-999-1027-y
4. Sirota V. V., Gruzdeva E. V., Ivanisenko V. V. Influence of pressing pressure on structure and mechanical properties of ceramics ZrO_2 — 8 % Y_2O_3 / Nauch. Vedom. BelGU. 2012. Vol. 11. N 130. P. 127 – 133 [in Russian].
5. Astapova E. S., Kostyukov N. S. Influence of reactor irradiation on $\alpha-Al_2O_3$ in electric insulating ceramics / Atom. Énergiya. 1995. Vol. 78. P. 336 – 338 [in Russian].
6. Zabavichev I. Yu., Potekhin A. A., Puzanov A. S., et al. Modeling of displacement cascade formation and transient ionization processes in silicon semiconductor structures under neutron effect / Physics and technique of semiconductors. 2019. Vol. 53. N 9. P. 1279 – 1284 [in Russian]. DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48139.23
7. Balkevich V. L. Technical ceramics. — Moscow: Stroyizdat, 1984. — 256 p. [in Russian].
8. Uvarov V. I., Kapustin R. D., Kirillov A. O., et al. Influence of structural-dimensional factor and catalytically active additives of Fe_2O_3/Cr_2O_3 in $\alpha-Al_2O_3$ -based membranes on hydrocarbon dehydrogenation / J. As. Ceram. Soc. 2021. Vol. 9. N 3. P. 806 – 814. DOI: 10.1080/21870764.2021.1920133
9. Borovinskaya I., Merzhanov A., Uvarov V. Capillary-porous SHS materials for filtration of liquids and gases / Science-production. 2001. Vol. 10. P. 28 – 32.
10. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / Int. Mater. Rev. 2017. Vol. 62. P. 203 – 239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291
11. Karpyuk P. V., Kuznetsova D. E., Bogatov K. B., Dosovitsky G. A. Determination of the YAG Powder Particle Size Distribution by Laser Diffraction Method / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 9. P. 35 – 40 [in Russian].
12. Bakunov V. S., Balkevich V. L., Guzman I. Ya., Lukin E. S. Workshop on the technology of ceramics and refractories. — Moscow: Stroyizdat, 1972. — 352 p. [in Russian].
13. Guzman I. Ya. Chemical technology of ceramics. — Moscow: Stroymaterialy, 2003. — 496 p. [in Russian].
14. Uvarov V. I., Kapustin R. D., Fedotov A. S., et al. Synthesis of porous ceramic materials for catalytically active membranes by technological combustion and sintering / Glass Ceram. 2020. Vol. 77. P. 221 – 225. DOI: 10.1007/s10717-020-00275-8
15. Uvarov V. I., Kapustin R. D., Kirillov A. O. Nanoporous high-temperature filters based on ceramic SHS materials / Ceram. Int. 2020. Vol. 46. N 14. P. 23180 – 23185. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.098
16. Ostroushko A. A., Mogilnikov Yu. V. Physico-chemical bases of production of solid-phase materials of electronic engineering textbook for universities. — Yekaterinburg: Uralsky universitet, 2011. — 158 p. [in Russian].
17. Suna Z., Wang J., Li M., et al. Mechanical properties and damage tolerance of Y_2SiO_5 / J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 2895 – 2900. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.029
18. Wu Z., Sun L., Wang J. Synthesis and characterization of porous Y_2SiO_5 with low linear shrinkage, high porosity and high strength / Ceram. Int. 2016. Vol. 42. P. 14894 – 14900. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.014

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-60-73>**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕОДНОРОДНОГО ПОЛЯ
ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕТОДА СВЕРЛЕНИЯ
ОТВЕРСТИЙ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ЦИФРОВОЙ
СПЕКЛ-ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ****© Александр Сергеевич Плотников*,
Элеонора Борисовна Завойчинская**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1;

*e-mail: asp.model.gk@gmail.com*Статья поступила 2 февраля 2023 г. Поступила после доработки 6 апреля 2023 г.
Принята к публикации 28 апреля 2023 г.*

Представлен феноменологический подход к проблеме определения неоднородного остаточного напряженно-деформированного состояния элементов высокотехнологичных инженерных систем при их проектировании и эксплуатации. Он основан на физических и механических методах измерений поля перемещений в этих элементах. Известные современные физические модели описывают закономерности остаточных состояний, связанных с изменениями структуры тела, взаимодействием дефектов и дислокаций в поле микро- и мезонапряжений. При этом остаются вопросы перехода на макроуровень, построения многоуровневых моделей, применения этих моделей в инженерной практике. В рамках феноменологических подходов в общем случае требуется решение трехмерных обратных задач термоупругопластичности. В работе использованы известный механический метод определения однородного поля остаточных упругих напряжений, рекомендованный стандартом ASTM E837, а также предложенный ранее метод определения неоднородного (в плоскости) поля остаточных упругих напряжений. На основе экспериментального определения компонент вектора перемещения методом точечного пошагового сверления отверстий и обработки данных средствами цифровой спекл-интерферометрии и корреляции цифровых изображений разработан метод определения трехмерного неоднородного остаточного упругого напряженно-деформированного состояния. Определяющие соотношения для компонент вектора перемещений записаны в виде интегральных операторов Вольтерры. Ядра операторов — функции четырех переменных — координат цилиндрической системы (r, θ, z) , связанной с отверстием, и глубины отверстия h . Представлен метод верификации этих функций. Задача сводится к определению трех функций перемещений от трех переменных: радиуса r , глубины h отверстия и оси z . Проведено численное моделирование базовых функций. Полученные результаты согласуются с известными экспериментальными данными и расчетными значениями компонент тензора деформаций поверхности тела в зависимости от глубины отверстия по стандарту ASTM E837.

Ключевые слова: цифровая спекл-интерферометрия; метод сверления отверстий; неоднородное остаточное напряженно-деформированное состояние; оператор Вольтерры.

**ON THE FEATURES OF INHOMOGENEOUS RESIDUAL STRESS IDENTIFICATION
USING THE DIGITAL SPECKLE INTERFEROMETRY
AND THE HOLE-DRILLING METHOD****© Alexander S. Plotnikov, Eleonora B. Zavoychinskaya***

Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991 Russia;

*e-mail: eleonor.zavoychinskaya@math.msu.ru*Received February 2, 2023. Revised April 6, 2023. Accepted April 28, 2023.*

A phenomenological approach to the actual problem of determining the inhomogeneous residual stress-strain state in the components of high-tech engineering systems at the stages of their design and

operation is presented. The approach is based on physical and mechanical methods of measuring displacements. Current physical models describe the physical regularities of the residual states attributed to changes in the structure by the interaction of defects and dislocations in the field of micro- and meso-stresses. At the same time, there are the problems of the transition to the macrolevel, the construction of multilevel models, and the conversion of these models in engineering practice. In the framework of phenomenological approaches, in the general case, the solution of this problem requires the solution of three-dimensional inverse problems of thermoelasticity. A well-known mechanical method for determining a uniform field of residual elastic stresses recommended by ASTM E837 is described. The method proposed earlier by one of the authors for determining an inhomogeneous (in the plane) field of residual elastic stresses is discussed. A method of the three-dimensional inhomogeneous residual elastic stress-strain state determination based on the experimental determination of the displacement vector components by the method of step-by-step point hole-drilling and data of digital speckle interferometry and digital image correlation is developed. The constitutive relations for the components of the displacement vector are written in the form of Volterra integral operators. The basic operator functions are the functions of four variables, i.e., the coordinates of the cylindrical system (r ; θ , z) associated with the hole, and the hole depth h . A method for verification of the basic functions is presented. The problem is reduced to the determination of three displacement functions of three variables: hole radius r , h , and z . Numerical simulation of basic functions is carried out. The obtained results are consistent with the known experimental data and calculated values of the deformation on the surface depending on the depth of the hole according to the ASTM E837 Standard.

Keywords: speckle interferometry; hole-drilling method; inhomogeneous residual stress-strain state; Volterra operator.

Введение

Применение результатов измерений полей деформаций и перемещений при определении неоднородных полей остаточных напряжений — актуальная задача безопасной эксплуатации современных инженерных систем [1 – 5]. (Под остаточным напряженно-деформированным состоянием представительного объема твердого тела понимается его состояние при отсутствии внешних нагрузок и воздействий.) Неоднородные технологические остаточные напряженно-деформированные состояния (после обработки металлов давлением, воздействия температурных полей, применения различных способов упрочнения поверхностей) могут оказывать существенное влияние на допустимые режимы эксплуатационного нагружения и износостойкость, увеличивать скорость электрохимической коррозии и фреттинг-коррозии. Максимальные значения остаточных напряжений в ряде случаев достигают предела текучести. Вследствие температурных остаточных напряжений возможно развитие процессов термического коробления.

Объектами исследований могут быть элементы конструкций сосудов, трубопроводов, дисков, пластин, подвергающиеся сложному спектру термических и механических воздействий на стадиях производства. Рассматриваемая проблема особенно актуальна для сварных соединений, в которых реализуется дополнительное трехмерное остаточное напряженное состояние и может иметь место неоднородное неупругое деформирование. В последнее время встала задача определения поля остаточных напряжений, возникающих при 3D-печати элементов конструкций.

Растягивающие остаточные напряжения в условиях многоциклового усталости могут при-

водить к существенному уменьшению предела выносливости (до 50 %), при малоциклового усталости — к неупругому деформированию элементов. Например, обработка резанием (точение) поверхности детали вызывает появление максимальных растягивающих напряжений величиной до 70 МПа на глубине в среднем 0,05 – 0,2 мм. Поверхностные сжимающие остаточные напряжения улучшают значения пределов многоциклового усталости, например, при ковке деталей шасси из титановых сплавов. После фрезерной обработки литых образцов из серого чугуна предел выносливости при циклическом изгибе увеличивается на 30 %, а после пескоструйной очистки — до 75 %. Лазерная ударная обработка (ударной волной при давлении 1 ГПа, скорости деформирования $v_e > 10^{-6}$ с $^{-1}$ и продолжительности ~ 10 нс) титанового сплава Ti – 6Al – 4V приводит к значительному остаточному сжатию поверхностного слоя — до 1,5 мм. Вместе с тем поверхностные сжимающие напряжения уравновешиваются растягивающими напряжениями в объеме тела, что может ухудшать в нем характеристики развивающейся гигацикловой усталости.

Определение тензора остаточных напряжений по известным значениям компонент деформаций или перемещений относится к проблемам обратных задач механики деформируемого твердого тела [6]. Анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований приводит к необходимости моделирования трехмерного остаточного напряженно-деформированного состояния, в том числе численного моделирования с использованием современных высокопроизводительных программных комплексов. В общем случае определение неоднородного поля остаточных

напряжений требует решения трехмерных обратных задач термоупругопластичности.

Для определения полей остаточных напряжений необходима точность измерений компонент тензора деформаций и вектора перемещений. Обширная литература [7 – 14] посвящена вопросам экспериментального определения остаточного деформированного состояния различными методами: физическими — дифракционными, акустическими (ГОСТ Р 52731–2007) и электромагнитными (ГОСТ 30415–96); механическими, включающими удаление материала образца (метод химического травления, метод сверления отверстий), и регистрацию деформационного отклика при образовании новых поверхностей (методы сеток, интерферометрии, когерентно-оптические, тензорезистивный, прямого замера прогиба и др.).

Неоднородные поля остаточных напряжений меняют микроструктуру материала элемента и, соответственно, сценарии развития разрушения на разных масштабно-структурных уровнях. Например, при лазерной ударной обработке вследствие короткой передачи большой механической энергии возникает существенная неоднородность микроструктуры — образуются слои зерен с высокой плотностью дислокаций и бездислокационные зерна. Анализ экспериментально-теоретических результатов приводит к необходимости многоуровневого моделирования остаточного напряженно-деформированного состояния [15]. Следуя подходу Н. Н. Давиденкова, можно ввести следующую классификацию остаточных состояний кристаллических тел на разных уровнях: макромасштабном; мезомасштабном уровне структур размеров зерен; микромасштабном уровне внутри зерна; наномасштабном уровне размеров порядка периодов кристаллической решетки.

На микроуровне возникновение остаточных микронапряжений связывается с изменениями неоднородности кристаллического строения внутри зерна, фазовыми превращениями внутри зерен в процессе кристаллизации и отвердевания в зависимости от термической обработки, изменениями объема отдельных зерен, упругих свойств по кристаллографическим осям, плотности дислокаций и дефектов, особенно в поверхностных слоях элемента, где возможны другие структура, фазовый и химический состав, искажения (ротации) кристаллической решетки отдельных микрообластей неупругим микродеформированием [16]. При этом в теле накапливается неравномерно распределенная по объему упругая энергия и уменьшается энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера разрыва атомных связей. Накопления микродефектов, особенно на границах зерен и в поверхностных слоях, порож-

дают неоднородные поля мезодеформаций и мезонапряжений [17], которые, в свою очередь, определяют поля остаточных макронапряжений.

Остаточные состояния на микро- и наномасштабном уровнях описываются структурными и континуальными дислокационными моделями, структурно-энергетическими, физическими стохастическими и другими моделями. В основе структурно-энергетических моделей лежат гипотезы оценки энергии искажения кристаллической решетки, принципы термодинамики, синергетики, структурно-скейлинговых переходов. Физические стохастические модели изучают распределения микронапряжений на основе марковских случайных процессов. На мезоуровне исследуются механизмы формирования остаточных мезонапряжений в зернах.

В целях измерения остаточного деформированного состояния на макроуровне применяются механические методы, например, метод прямого тензометрирования при разгрузке объемов тела, а также физические методы, в которых определяются зависимости компонент тензора деформаций и вектора перемещений от физических характеристик остаточных состояний и используются эллипсоид коэффициентов преломления Френеля, тензор магнитной проницаемости, данные о Брэгговской дифракции рентгеновских лучей на структуре кристаллической решетки, о дифракции тепловых нейтронов, о рассеянии элементарных частиц на кристаллической решетке. Разрабатываются различные феноменологические подходы к определению остаточных макронапряжений при упругом и неупругом деформировании [2, 8 – 10, 17 – 19].

В целом, известные модели описывают физические закономерности остаточных состояний, взаимодействия дефектов, дислокаций и элементов внутренней структуры в поле микронапряжений. При этом остаются вопросы нахождения остаточных микро- и мезонапряжений, проблемы перехода на следующие уровни, распределения деформаций и перемещений по всему объему при трехмерном напряженно-деформированном состоянии. Причиной возникающих сложностей является, в частности, слабое изменение упругих и теплофизических свойств напряженной среды — порядка десятых-сотых долей процента по сравнению с ненапряженным состоянием. Измерять такие изменения необходимо с очень высокой точностью. Возникают проблемы изучения диапазонов достоверных измерений компонент тензора деформаций и вектора перемещений [7, 14, 20 – 22].

В данной работе в рамках феноменологического подхода предлагается метод определения трехмерного неоднородного остаточного напряженно-деформированного состояния на основе

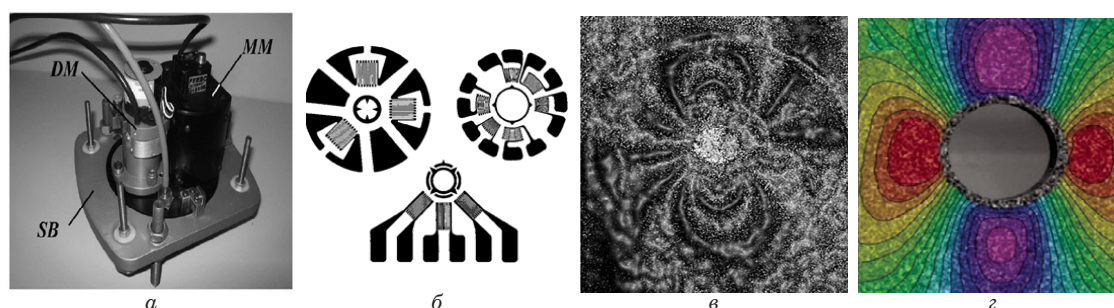


Рис. 1. Комбинированный прибор сверления и DSPI (*SB* — база, *DM* — модуль сверления, *MM* — модуль измерений) (*a*), стандартные тензометрические розетки (*б*), интерферограмма по методу DSPI (*в*), микроизображение по методу DIC (*г*)

Fig. 1. Hole-drilling and DSPI device (*SB* — base, *DM* — drilling module, *MM* — measurement module), (*a*), strain gauge rosettes (*b*), DSPI-Interferogramme (*c*), DIC image (*d*)

данных, полученных методом сверления отверстий, и их обработки оптическими методами. Предполагается линейно-упругое деформирование с применением численного моделирования и автоматизацией обработки данных и результатов [19 – 22]. (Предположение о линейно-упругом поведении материала на практике применяется при условии, что интенсивность остаточных напряжений в среднем не превышает 60 % предела текучести материала.) Метод применяется для изотропных материалов, сталей, алюминиевых и титановых сплавов, но может быть расширен на анизотропные и композиционные материалы с выбором определяющих соотношений анизотропной теории упругости. Предполагается развитие метода при неупругом деформировании.

В настоящее время метод сверления отверстий и тензометрирования (Mathar, 1933) регламентируется стандартом ASTM E837-13A и широко используется для определения поля остаточных деформаций металлических материалов, возникающего при разгрузке соответствующей области тела [2, 8 – 10, 29, 30] (рис. 1, *a*, *б*), по которому восстанавливается исходное распределение компонент тензора остаточных напряжений. Применяется также к ортотропным пластикам [31]. Метод предполагает высверливание в образце отверстия (глухого для массивных образцов и сквозного для тонкостенных) и тензометрирование. Рекомендуются высокоскоростное сверление на малых подачах в целях минимизации остаточных напряжений, вносимых процессами резания металла.

Описанный в стандарте ASTM метод определения компонент тензора напряжений по измеренным компонентам тензора деформаций приводит к нестабильным численным результатам. Авторам [19, 20, 23 – 28] представляется наиболее целесообразной (особенно, в полевых условиях) совместная реализация метода точечного пошагового сверления отверстий и измерения компонент вектора перемещений оптическими мето-

дами — методами цифровой спекл-интерферометрии (DSPI) или корреляции цифровых изображений (DIC) (рис. 1, *в*, *г*) с автоматизацией сбора и обработки данных.

Определение однородного поля остаточных упругих напряжений

Согласно методике, описанной в стандарте ASTM E837, компоненты тензора напряжений σ_x , σ_y , τ_{xy} определяются по результатам измерения деформаций ε^I , ε^{II} , ε^{III} на тензомерах (в лабораторной системе координат x , y , z , ось z направлена вглубь материала, как показано на рис. 2, *a*) согласно следующим соотношениям:

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{E(\varepsilon^{III} - \varepsilon^I)}{2b} - \frac{E(\varepsilon^{III} + \varepsilon^I)}{2a(1 + \nu)}, \\ \sigma_y = -\frac{E(\varepsilon^{III} - \varepsilon^I)}{2b} - \frac{E(\varepsilon^{III} + \varepsilon^I)}{2a(1 + \nu)}, \\ \tau_{xy} = -\frac{E(\varepsilon^{III} + \varepsilon^I - 2\varepsilon^{II})}{2b}, \end{cases} \quad (1)$$

где a и b — базовые константы, которые находят путем конечноэлементного расчета для упругого полупространства с отверстием в условиях одноосного растяжения на бесконечности (или на контуре отверстия); E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона.

Если компоненты вектора перемещений $\mathbf{u}_i = (u_i, v_i)$ измеряют при помощи оптических методов в точках среды (x_i, y_i) , $i = 1, \dots, I$, то главные компоненты тензора напряжений σ_1 , σ_2 вычисляют на основании известных выражений

$$\begin{cases} u_i = \sigma_1 f(x_i, y_i) + \sigma_2 g(y_i, x_i) + u_0, \\ v_i = \sigma_1 g(x_i, y_i) + \sigma_2 f(y_i, x_i) + v_0, \end{cases} \quad (2)$$

где базовые функции $f = f(x, y)$ и $g = g(x, y)$ определяют с помощью метода конечных элементов для упругого полупространства с отверстием в условиях одноосного растяжения на бесконечно-

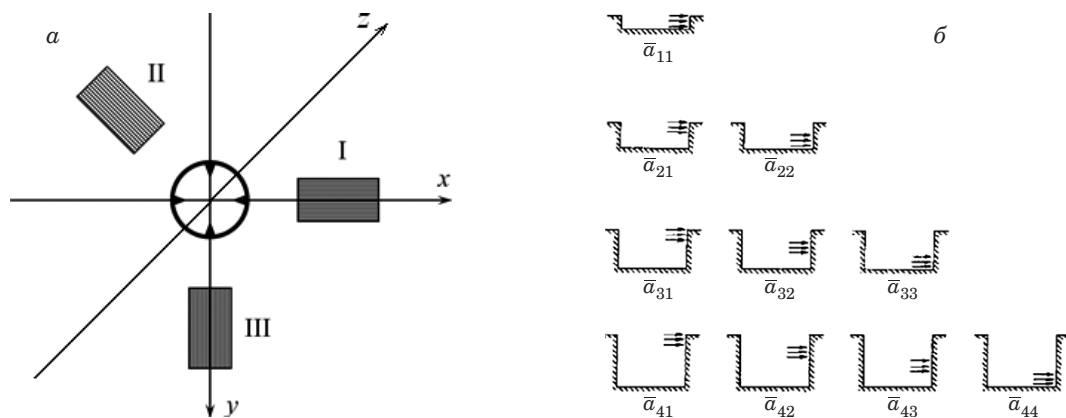


Рис. 2. Схема расположения тензодатчиков (а) и компоненты матрицы базовых коэффициентов a_{jk} [9] (б)

Fig. 2. Scheme of the strain gauge location (a) and the components of the matrix of basic coefficients a_{jk} [9] (b)

сти (или на контуре отверстия) [14]; величины u_0, v_0 — компоненты вектора перемещений тела как жесткого целого; компоненты σ_1, σ_2 находят методом наименьших квадратов, поскольку уравнения вида (2), $i = 1, \dots, I$, составляют переопределенную систему уравнений.

Определение неоднородных в плоскости остаточных упругих напряжений

В работах [14, 23] проведено обобщение рассмотренного выше метода на случай неоднородных в плоскости напряжений. Предложено уравнения (2) дополнить членами с производными от главных компонент тензора напряжений σ_1, σ_2 таким образом:

$$\begin{cases} u_i = \sigma_1 f(x_i, y_i) + \frac{\partial \sigma_1}{\partial x} p(x_i, y_i) + \\ + \frac{\partial \sigma_1}{\partial y} s(x_i, y_i) + \sigma_2 g(x_i, y_i) + \\ + \frac{\partial \sigma_2}{\partial x} t(x_i, y_i) + \frac{\partial \sigma_2}{\partial y} q(x_i, y_i) + u_0, \\ v_i = \sigma_1 g(x_i, y_i) + \frac{\partial \sigma_1}{\partial x} q(x_i, y_i) + \\ + \frac{\partial \sigma_1}{\partial y} t(x_i, y_i) + \sigma_2 f(x_i, y_i) + \\ + \frac{\partial \sigma_2}{\partial x} s(x_i, y_i) + \frac{\partial \sigma_2}{\partial y} p(x_i, y_i) + v_0, \end{cases} \quad (3)$$

где $p = p(x, y), q = q(x, y), t = t(x, y)$ и $s = s(x, y)$ — дополнительные базовые функции, которые находят по аналогии с вышеописанным методом. Проводят конечноэлементный расчет нескольких упругих задач с граничными условиями (растяжения по оси x с градиентом по x и растяжения по оси x с градиентом по y), из которых определяют независимо базовые функции $p = p(x, y), q = q(x, y), t = t(x, y)$ и $s = s(x, y)$. Число экспериментальных точек I выбирают таким образом, чтобы система уравнений (3) являлась переопре-

деленной. Решение этой системы ищут методом наименьших квадратов, что позволяет снизить влияние экспериментальных погрешностей. По этому методу обработан ряд интерферограмм [5, 14, 23].

Отмечено [14], что путем численных экспериментов может быть проведена статистическая оценка минимальных уровней компонент градиентов остаточных напряжений, при которых их необходимо учитывать в выражениях (3).

Определение неоднородных по глубине остаточных упругих напряжений

Для определения неоднородных по глубине напряжений рассматривали ступенчатое увеличение глубины отверстия h по оси z с шагом по глубине $j = 1, \dots, J$ и регистрировали деформированное состояние на каждом шаге заглубления.

Согласно стандарту ASTM E837, основанному на экспериментально определяемых (стандартными тензометрическими розетками) компонентах деформаций, для неоднородных по глубине компонент тензора напряжений $\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$, предложена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \mathbf{AP} = \frac{E}{1+\nu} \mathbf{p}, \\ \mathbf{BQ} = E \mathbf{q}, \\ \mathbf{BT} = E \mathbf{t}, \end{cases} \quad (4)$$

где элементы векторов $\mathbf{p}, \mathbf{q}, \mathbf{t}, \mathbf{P}, \mathbf{Q}$ и $\mathbf{T}$ вычисляют как

$$p_j = \frac{\varepsilon_j^{\text{III}} + \varepsilon_j^{\text{I}}}{2}, \quad q_j = \frac{\varepsilon_j^{\text{III}} - \varepsilon_j^{\text{I}}}{2}, \quad t_j = \frac{\varepsilon_j^{\text{III}} + \varepsilon_j^{\text{I}} - 2\varepsilon_j^{\text{II}}}{2},$$

$$P_j = \frac{\sigma_{y,j} + \sigma_{x,j}}{2}, \quad Q_j = \frac{\sigma_{y,j} - \sigma_{x,j}}{2},$$

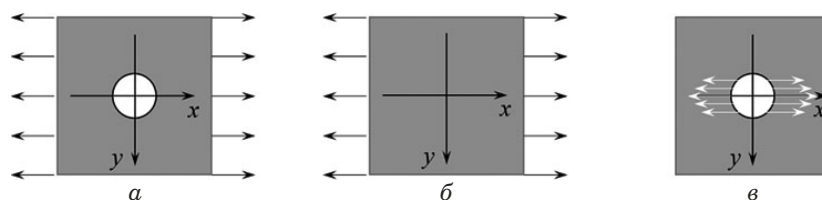


Рис. 3. Вспомогательные задачи для определения базовых функций

Fig. 3. Auxiliary problems for the determination of basic functions

$$T_j = \tau_{xy}, j, j = 1, \dots, J.$$

Система уравнений (4) представляет собой расширенную на случай неоднородных по глубине напряжений и ступенчатого увеличения глубины отверстия систему (1). Полагали, что в пределах каждого шага по глубине j компоненты напряжений постоянны: $\sigma_{x,j} = \text{const}$, $\sigma_{y,j} = \text{const}$, $\tau_{xy,j} = \text{const}$, $j = 1, \dots, J$. Элементы a_{jk} и b_{jk} , $k, j = 1, \dots, J$, матриц базовых коэффициентов **A** и **B** соответственно определяют конечноэлементным расчетом для упругого полупространства с отверстием в условиях одноосного растяжения на бесконечности (или на контуре отверстия). Компоненты матриц базовых коэффициентов представлены на рис. 2, б. Например, коэффициент a_{jk} , $k, j = 1, \dots, J$, определяет деформацию при снятии остаточных напряжений в слое k в теле с отверстием глубиной j слоев.

Матрицы базовых коэффициентов **A** и **B** в системе (4) плохо обусловлены, поэтому в стандарте ASTM E837 рекомендовано применять метод регуляризации для сглаживания решения систем.

На наш взгляд, целесообразно разработать методы вычисления неоднородного поля остаточных напряжений по результатам оптических измерений (например, методами DSPI, DIC) компонент вектора перемещений. В этом случае определяющие соотношения записываются в точках среды (x_i, y_i) , $i = 1, \dots, I$, в которых определены перемещения. Формируется переопределенная система уравнений, которая решается методом наименьших квадратов.

Существующие подходы к определению неоднородных остаточных напряжений по результатам измерения компонент вектора перемещений основаны на минимизации невязки между экспериментальными данными и результатами решения прямой задачи [34] или на вычислении компонент тензора деформаций, после чего задача сводится к решению системы (4) [35].

Для решения трехмерной линейной задачи достаточно рассмотреть одноосное неоднородное напряженное состояние $\sigma_x = \sigma_x(z)$, $\sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$. Тогда при непрерывном увеличе-

нии глубины отверстия h компоненты вектора перемещений $\mathbf{u} = (u, v)$ можно записать в виде

$$\begin{cases} u(r, \theta, h) = \int_0^h C(r, \theta, h, z) \sigma_x(z) dz, \\ v(r, \theta, h) = \int_0^h S(r, \theta, h, z) \sigma_x(z) dz. \end{cases} \quad (5)$$

Уравнения (5) представляют собой интегральные уравнения Вольтерры 1-го рода. Базовые функции — ядра интегральных операторов $C = C(r, \theta, h, z)$ и $S = S(r, \theta, h, z)$ — определяют перемещения на поверхности тела ($z = 0$) с отверстием глубиной h при приложении на слой, залегающий на глубине z , единичных растягивающих напряжений. Находят их аппроксимацией решений, полученных в результате МКЭ-расчетов.

Определение базовых функций

Для определения базовых функций $C = C(r, \theta, h, z)$ и $S = S(r, \theta, h, z)$ рассматривается упругое полупространство (граница полупространства $z = 0$) с цилиндрическим глухим отверстием с плоским дном радиусом r_0 и глубиной h , нагруженное на бесконечности растягивающими напряжениями $\sigma = \sigma_x$ вдоль оси x , $\sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$ (рис. 3, а). Перемещения точек тела на поверхности полупространства $\mathbf{u}^a = (u_r^a, u_\theta^a)$ (в полярной системе координат) можно записать в виде

$$\begin{cases} u_r^a = \frac{\sigma}{4\mu} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} r + U_p(r, h) + \right. \\ \quad \left. + r \cos 2\theta + U_q(r, h) \cos 2\theta \right), \\ u_\theta^a = -\frac{\sigma}{4\mu} (r + V_q(r, h)) \sin 2\theta. \end{cases} \quad (6)$$

Эти компоненты перемещения можно представить в виде суммы компонент перемещения

$\mathbf{u}^b = (u_r^b, u_\theta^b)$ в задаче о полупространстве без отверстия (рис. 3, б)

$$\begin{cases} u_r^b = \frac{\sigma}{4\mu} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} r + r \cos 2\theta \right), \\ u_\theta^b = -\frac{\sigma}{4\mu} r \sin 2\theta \end{cases} \quad (7)$$

и компонент перемещений $\mathbf{u}^c = (u_r^c, u_\theta^c)$ в задаче о полупространстве, содержащем глухое отверстие, нагруженное на контуре отверстия напряжениями $\sigma = \sigma_x$ (рис. 3, в),

$$\begin{cases} u_r^c = \frac{\sigma}{4\mu} (U_p(r, h) + U_q(r, h) \cos 2\theta), \\ u_\theta^c = -\frac{\sigma}{4\mu} V_q(r, h) \sin 2\theta. \end{cases} \quad (8)$$

В выражениях (6) – (8) величины размерности длины нормированы на радиус отверстия r_0 .

Выражения (8) в приращениях вектора перемещений $d\mathbf{u}^c = (du_r^c, du_\theta^c)$ представляются таким образом:

$$\begin{cases} du_r^c = \frac{\sigma}{4\mu} (u_p(r, h, z) + u_q(r, h, z) \cos 2\theta) dz, \\ du_\theta^c = -\frac{\sigma}{4\mu} v_q(r, h, z) \sin 2\theta dz, \end{cases}$$

$$\int_0^h u_p(r, h, z) dz = U_p(r, h), \quad \int_0^h u_q(r, h, z) dz = U_q(r, h),$$

$$\int_0^h v_q(r, h, z) dz = V_q(r, h). \quad (9)$$

Для определения функций $u_p = u_p(r, h, z)$, $u_q = u_q(r, h, z)$ и $v_q = v_q(r, h, z)$ при помощи численного моделирования рассматривается серия из M задач о теле с удаленными границами с отверстиями глубиной h_j , $j = 1, \dots, J$, $h_1 < \dots < h_J$, нагруженном на каждом слое толщиной dz , расположенном на глубине z ($z \leq h_j$). Если принять шаг приращения глубины отверстия, минимальную глубину отверстия h_1 и толщину слоя одинаковыми и равными dz , легко подсчитать что требуется решить число задач

$$M = \frac{1}{2} \left(\frac{h_j - dz}{dz} + 1 \right) \left(\frac{h_j - dz}{dz} + 2 \right).$$

Поскольку число задач велико, требуется оптимизировать вычислительную сложность отдельной задачи (не понижая при этом точность) и автоматизировать процесс вычислений. Автоматизация вычислений достигается внедрением в вычислительный алгоритм программных вставок,

обеспечивающих циклическое повторение вычислений после модификации геометрии и граничных условий модели. Вычислительная сложность оптимизируется применением специальных осегармонических элементов [33], используемых в задачах для тел, имеющих осевую симметрию и находящихся под действием неосесимметричных нагрузок. В этом случае действующая нагрузка $F = F(\theta)$ раскладывается в тригонометрический ряд следующего вида:

$$F(\theta) = A_0 + \sum_N (A_n \cos(n\theta) + B_n \sin(n\theta)).$$

Компоненты нагрузки A_n , $n = 0, \dots, N$, называются модами. Вклад каждой моды вычисляется независимо в отдельном расчете. В случае одноосного растяжения (см. формулы (6) – (9)) нагрузка раскладывается на две моды: осесимметричную $F = A_0$, называемую p -модой, и гармоническую моду второго порядка $F(\theta) = A_2 \cos 2\theta + B_2 \sin 2\theta$, называемую q -модой. Из решения задачи для осесимметричной моды устанавливается функция $u_p = u_p(r, h, z)$, а из решения задачи для гармонической — функции $u_q = u_q(r, h, z)$ и $v_q = v_q(r, h, z)$.

Далее задача сводится к определению радиальных перемещений на поверхности упругого полупространства на радиусах, направленных под углами $\theta = 0$ и $\pi/4$ к действующей нагрузке, и тангенциальных перемещений на радиусе, направленном под углом $\pi/4$ к действующей нагрузке.

После выполнения расчета функции $U_p = U_p(r, h)$, $U_q = U_q(r, h)$ и $V_q = V_q(r, h)$ могут быть получены из функций $u_p = u_p(r, h, z)$, $u_q = u_q(r, h, z)$ и $v_q = v_q(r, h, z)$ путем их численного интегрирования по переменной z .

Проводится численное исследование функций двух переменных — $U_p = U_p(r, h)$, $U_q = U_q(r, h)$ и $V_q = V_q(r, h)$. В результате автоматизированного расчета решено 3240 задач на модели упругого полупространства с границами, удаленными от отверстия на величину $75r_0$ при варьировании глубины отверстия от $0,1r_0$ до $8r_0$ с шагом $0,1r_0$. На рис. 4 представлены результаты анализа. Отклик на поверхности перестает нарастать при достижении глубины отверстия величин $\sim 3r_0$, что согласуется с известными экспериментальными данными [32]. Так, компоненты перемещения при углублении на величину, большую $3r_0$, перестают изменяться. Установлено, что при достижении глубины отверстия $3r_0$ происходит выполаживание профиля поверхности. При $h = 3r_0$ поверхности приобретают практически нулевую производную по h .

После определения функций $u_p = u_p(r, h, z)$, $u_q = u_q(r, h, z)$ и $v_q = v_q(r, h, z)$, описывающих за-

висимость перемещений от r , h и z , функции $C = C(r, \theta, h, z)$ и $S = S(r, \theta, h, z)$ получают из следующих соотношений:

$$\begin{cases} C(r, \theta, h, z) = \frac{1}{\sigma} \frac{du_r^c}{dz} \cos \theta - \frac{1}{\sigma} \frac{du_\theta^c}{dz} \sin \theta, \\ S(r, \theta, h, z) = \frac{1}{\sigma} \frac{du_r^c}{dz} \sin \theta + \frac{1}{\sigma} \frac{du_\theta^c}{dz} \cos \theta. \end{cases} \quad (10)$$

Подставив в (10) выражения из соотношений (9), получим

$$\begin{cases} C(r, \theta, h, z) = \frac{r_0}{4\mu} (u_p(r, h, z) \cos \theta + u_q(r, h, z) \cos 2\theta \cos \theta + v_q(r, h, z) \sin 2\theta \sin \theta), \\ S(r, \theta, h, z) = \frac{r_0}{4\mu} (u_p(r, h, z) \sin \theta + u_q(r, h, z) \cos 2\theta \sin \theta - v_q(r, h, z) \sin 2\theta \cos \theta). \end{cases}$$

После тригонометрических преобразований этих выражений можно записать:

$$\begin{cases} C(r, \theta, h, z) = \frac{r_0 \cos \theta}{4\mu} (u_p(r, h, z) - u_q(r, h, z) + 2v_q(r, h, z) + \cos^2 \theta (2u_q(r, h, z) - 2v_q(r, h, z))), \\ S(r, \theta, h, z) = \frac{r_0 \sin \theta}{4\mu} (u_p(r, h, z) + u_q(r, h, z) - 2v_q(r, h, z) + \sin^2 \theta (2v_q(r, h, z) - 2u_q(r, h, z))). \end{cases} \quad (11)$$

Таким образом, зная компоненты перемещений $u_p = u_p(r, h, z)$, $u_q = u_q(r, h, z)$ и $v_q = v_q(r, h, z)$ в зависимости от радиуса отверстия r и его глубины h по соотношениям (11) находят базовые функции $C = C(r, \theta, h, z)$ и $S = S(r, \theta, h, z)$.

На рис. 5 приведены результаты численных расчетов компонент перемещений $u_p = u_p(r, h, z)$, $u_q = u_q(r, h, z)$ и $v_q = v_q(r, h, z)$ в зависимости от радиуса r и глубины z нагруженного слоя для четырех случаев глубины отверстия — h/r_0 , равного 0,2, 0,5, 1,5, 3,0. Определены численные значения базовых функций $C = C(r, \theta, h, z)$ и $S = S(r, \theta, h, z)$. Из анализа следует, что эти функции, так же как $U_p = U_p(r, h)$, $U_q = U_q(r, h)$ и $V_q = V_q(r, h)$, содержат члены, убывающие от r и z , а именно — наблюдается сильно убывающая зависимость этих функций от r и более слабая от z .

Компоненты тензора деформаций, найденные по приведенным расчетам, на поверхности тела в зависимости от глубины отверстия согласуются с данными стандарта ASTM E837 и находятся в соответствии с известными экспериментальными результатами [32].

Вычисление компонент тензора напряжений

Используя уравнения (5), для произвольной точки на поверхности тела вблизи высверливаемого отверстия можно записать следующие соотношения:

$$\begin{cases} u_i(h) = \int_0^h C(r_i, \theta_i, h, z) \sigma_x(z) dz + \int_0^h S\left(r_i, \theta_i - \frac{\pi}{2}, h, z\right) \sigma_y(z) dz + \frac{\sqrt{2}}{2} \int_0^h T_1(r_i, \theta_i, h, z) \tau_{xy}(z) dz + u_0; \\ v_i(h) = \int_0^h S(r_i, \theta_i, h, z) \sigma_x(z) dz + \int_0^h C\left(r_i, \theta_i - \frac{\pi}{2}, h, z\right) \sigma_y(z) dz + \frac{\sqrt{2}}{2} \int_0^h T_2(r_i, \theta_i, h, z) \tau_{xy}(z) dz = v_0, \end{cases} \quad (12)$$

где

$$T_1(r, \theta, h, z) \equiv C\left(r, \theta - \frac{\pi}{4}, h, z\right) + C\left(r, \theta - \frac{3\pi}{4}, h, z\right) - S\left(r, \theta - \frac{\pi}{4}, h, z\right) + S\left(r, \theta - \frac{3\pi}{4}, h, z\right);$$

$$T_2(r, \theta, h, z) \equiv C\left(r, \theta - \frac{\pi}{4}, h, z\right) - C\left(r, \theta - \frac{3\pi}{4}, h, z\right) + S\left(r, \theta - \frac{\pi}{4}, h, z\right) + S\left(r, \theta - \frac{3\pi}{4}, h, z\right).$$

Считая неизвестные компоненты тензора напряжений постоянными на каждом шаге приращения глубины отверстия — $\sigma_x(z) = \text{const}$, $\sigma_y(z) = \text{const}$, $\tau_{xy}(z) = \text{const}$, $z_{j-1} \leq z \leq z_j$, $j = 1, \dots, J$, и записав урав-

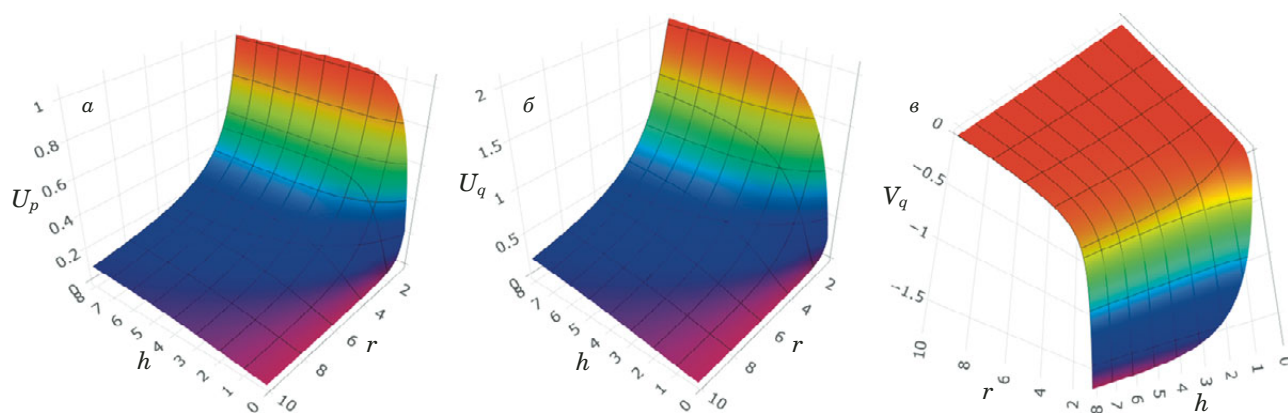


Рис. 4. Графики функций двух переменных: а — $U_p = U_p(r, h)$; б — $U_q = U_q(r, h)$; в — $V_q = V_q(r, h)$

Fig. 4. Graphs of the functions of two variables $U_p = U_p(r, h)$ (a); $U_q = U_q(r, h)$ (b), and $V_q = V_q(r, h)$ (c)

нения (12) для каждого экспериментального измерения, получим систему линейных алгебраических уравнений вида

$$\begin{pmatrix} u_1^1 \\ v_1^1 \\ u_2^1 \\ \vdots \\ u_1^2 \\ \vdots \\ v_I^J \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_1^1(z_1) & \bar{s}_1^1(z_1) & t_1^1(z_1) & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ s_1^1(z_1) & \bar{c}_1^1(z_1) & \bar{t}_1^1(z_1) & 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \\ c_2^1(z_1) & \bar{s}_2^1(z_1) & t_2^1(z_1) & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_1^1(z_1) & \bar{s}_1^1(z_1) & t_1^1(z_1) & c_1^1(z_2) & \dots & 0 & 1 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ s_I^J(z_1) & \bar{c}_I^J(z_1) & \bar{t}_I^J(z_1) & s_I^J(z_2) & \dots & \bar{t}_I^J(z_J) & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x^1 \\ \sigma_y^1 \\ \tau_{xy}^1 \\ \sigma_x^2 \\ \sigma_y^2 \\ \vdots \\ \tau_{xy}^J \\ u_0 \\ v_0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

коэффициенты которой определяются выражениями:

$$\begin{aligned} c_i^n(z_j) &= \int_{z_{j-1}}^{z_j} C(r_i, \theta_i, z_n, z) dz; \quad \bar{c}_i^n(z_j) = \int_{z_{j-1}}^{z_j} C(r_i, \theta_i - \frac{\pi}{2}, z_n, z) dz; \\ s_i^n(z_j) &= \int_{z_{j-1}}^{z_j} S(r_i, \theta_i, z_n, z) dz; \quad \bar{s}_i^n(z_j) = - \int_{z_{j-1}}^{z_j} S(r_i, \theta_i - \frac{\pi}{2}, z_n, z) dz; \\ t_i^n(z_j) &= \int_{z_{j-1}}^{z_j} \frac{\sqrt{2}}{2} T_1(r_i, \theta_i, z_n, z) dz; \quad \bar{t}_i^n(z_j) = \int_{z_{j-1}}^{z_j} \frac{\sqrt{2}}{2} T_2(r_i, \theta_i, z_n, z) dz. \end{aligned}$$

Данная система является переопределенной за счет избыточного числа измерений ($I > J$), что при решении частично компенсирует экспериментальные ошибки измерения компонент вектора перемещений.

Проверка чувствительности метода к объему и точности экспериментальных данных

Проверку чувствительности метода проводили на численном эксперименте. В качестве объекта исследования рассматривали брус размерами $100 \times 50 \times 20$ мм из идеально упругопластического материала с модулем Юнга 200 ГПа и пределом текучести 500 МПа. На первом этапе в брус формировали остаточные напряжения, для чего нагружали его чистым изгибом путем поворота торцов до возникновения пластических деформаций. На втором этапе брус разгружали от внешних нагрузок — от верхней поверхности наращивали отверстие радиусом 1 мм шагами 0,2 мм по глубине. На каждом шаге записывали приращения компонент тангенциальных перемещений на поверхности в зоне радиусом 7,5 мм от

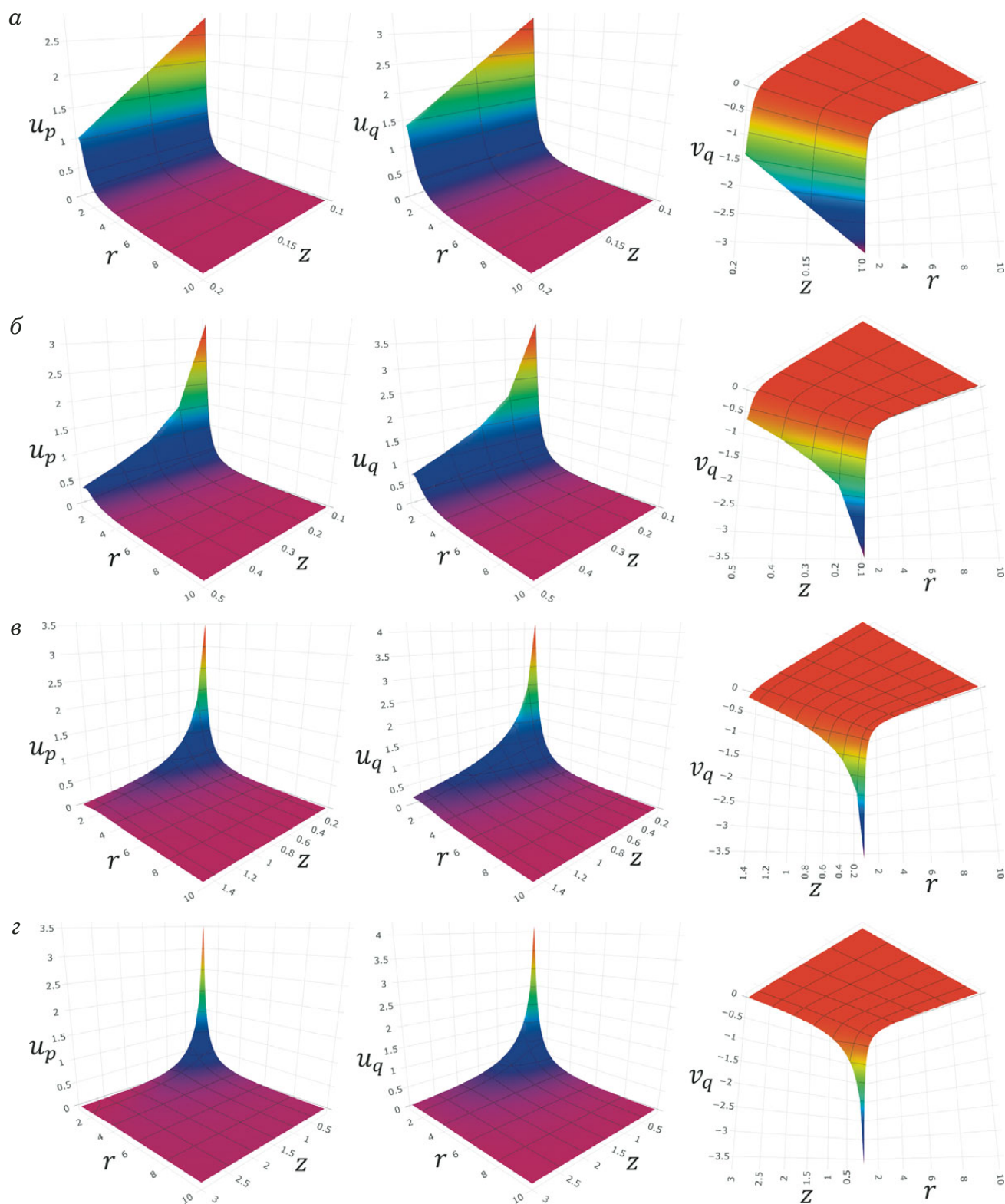


Рис. 5. Зависимости компонент $u_p = u_p(r, h, z)$ (1), $u_q = u_q(r, h, z)$ (2) и $v_q = v_q(r, h, z)$ (3) при глубине отверстия h/r_0 , равной 0,2 (а); 0,5 (б); 1,5 (в); 3,0 (г)

Fig. 5. Dependences of the components on r, h, z : $u_p = u_p(r, h, z)$ (1), $u_q = u_q(r, h, z)$ (2), and $v_q = v_q(r, h, z)$ (3) at a hole depth $h/r_0 = 0.2$ (a), 0.5 (b), 1.5 (c), 3.0 (d)

края отверстия. Для оценки чувствительности метода к точности измерений к значениям компонент вектора перемещений u_i^j , v_i^j , $i = 1, \dots, I$, $j = 1, \dots, J$, добавляли численный шум, представ-

ляющий собой случайную величину перемещений с нулевым средним и варьируемым стандартным отклонением s , которое принимало абсолютные значения 0,001, 0,005, 0,01 и 0,05 мкм.

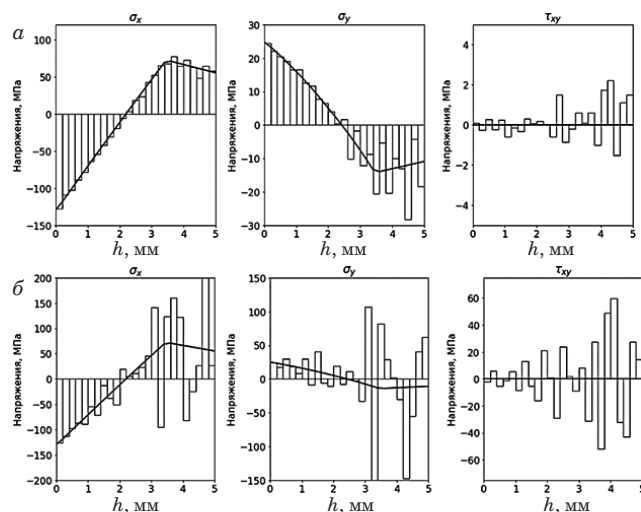


Рис. 6. Результаты вычисления напряжений при $s = 0,001$ мкм и 2066 измерениях на шаг (а), а также при $s = 0,01$ мкм и 340 измерениях на шаг (б)

Fig. 6. The results of stress calculation at $s = 0.001$ μm and 2066 measurements per step (a), $s = 0.01$ μm and 340 measurements per step (b)

Затем из этого массива компонент перемещений с шумом случайным образом формировали выборку заданного размера и подавали на вход разработанного на языке программирования Python алгоритма, осуществляющего формирование и решение системы (13) методом наименьших квадратов.

На рис. 6 показаны примеры результатов проведенных вычислений напряжений по описанному методу при различных параметрах выборки. Сплошной линией показаны истинные значения напряжений, а столбчатой диаграммой — результаты численного решения системы (13) по предложенному алгоритму. Величина $s = 0,01$ мкм (см. рис. 6, б) характерна для определения тангенциальных компонент перемещений методом спекл-интерферометрии.

В результате анализа большого количества численных экспериментов сделан вывод, что и значение s , и число измерений на шаг существенно влияют на точность определения компонент тензора напряжений, при этом не отмечена чувствительность к расположению точек проведения измерений. Для определения предельной глубины, до которой возможна достоверная оценка компонент тензора остаточных напряжений, процедуру их вычисления повторяли многократно (250 раз) для каждого сочетания величины s и числа измерений на шаг. После этого по результатам вычислений находили стандартное отклонение величины интенсивности напряжений в зависимости от глубины расположения соответствующего слоя. Такая зависимость носит возрастающий характер (точность определения

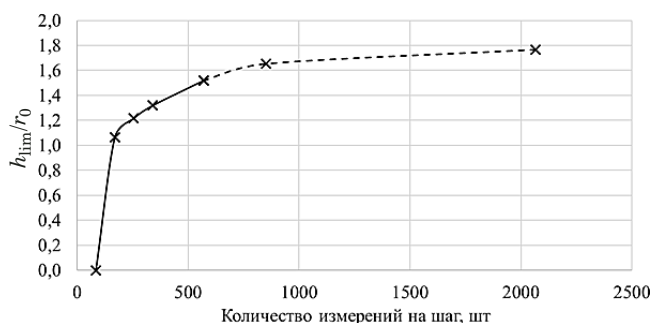


Рис. 7. Зависимость предельной глубины определения напряжений от числа измерений на шаг при $s = 0,01$ мкм

Fig. 7. Dependence of the maximum depth of the stress determination on the number of measurements per step at $s = 0.01$ μm

падает с глубиной) и позволяет определить глубину, при которой стандартное отклонение достигает заданного порога. На рис. 7 приведена зависимость предельной глубины определения напряжений h_{lim}/r_0 , при которой стандартное отклонение величины интенсивности напряжений достигает порога, равного 10 МПа.

Видно, что при числе измерений на шаг от 500 и более используемый метод совместно с определением тангенциальных компонент вектора перемещений методом спекл-интерферометрии позволяет находить остаточные напряжения до глубины $1,5r_0$. Дальнейший рост предельной глубины определения напряжений на практике, вероятно, недостижим.

Заключение

Экспериментальные методы цифровой спекл-интерферометрии и корреляции цифровых изображений применяются для определения компонент вектора перемещений при использовании метода точечного пошагового сверления отверстий. В работе предложены определяющие соотношения для этих компонент. Соотношения записываются в виде интегральных операторов Вольтерры. По ним предлагается определять неоднородное по глубине поле остаточных напряжений. Объем и точность измерений современными оптическими методами достаточны для применения указанного метода.

Предложенные численно-аналитические методы в сочетании с экспериментальным определением компонент вектора перемещения методами цифровой спекл-интерферометрии или корреляции цифровых изображений при пошаговом сверлении отверстий позволяют находить неоднородные (по глубине и в плоскости) остаточные упругие напряжения. Базовые функции четырех переменных координат (r, θ, z, h) могут быть

определены численно с применением предложенных алгоритмов.

Установлено, что метод цифровой спекл-интерферометрии обеспечивает объем и точность входных данных, достаточные для определения неоднородных по глубине остаточных напряжений до глубины полутора радиусов отверстия. Современное состояние метода корреляции цифровых изображений не позволяет определять неоднородные поля остаточных напряжений с применением метода сверления отверстий в металлах. Однако метод можно использовать для определения таких полей в низкомодульных материалах. Возможность применения данного метода к металлам может появиться при дальнейшем его развитии и совершенствовании.

Предлагаемый метод используется для изотропных материалов, но при выборе соответствующих определяющих соотношений его возможности могут быть распространены на анизотропные и композиционные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fairfax E. J., Steinzig M. A. Summary of Failures Caused by Residual Stresses / Conf. Proc. of the Soc. for Exp. Mech. Series. — Springer, 2015. P. 209 – 214.
2. Popov A. L., Kozintsev V. M., Chelyubeev D. A., Levitin A. L. Hole-Drilling Method in Residual Stress Diagnostics / Mechanics of Solids. 2021. N 56. P. 1320 – 1339. DOI: 10.3103/S0025654421070190
3. Проблемы прочности, техногенной безопасности и конструкционного материаловедения / Под ред. Н. А. Махутова, Ю. Г. Матвиенко, А. Н. Романова. — М.: Ленанд, 2018. — 720 с.
4. Монахов А. Д., Яковлев Н. О., Автаев В. В., Котова Е. А. Разрушающие методы определения остаточных напряжений / Труды ВИАМ. 2021. № 9(103). С. 95 – 104. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-95-104
5. Махутов Н. А., Гаденин М. М., Одинцев И. Н., Разумовский И. А. Развитие методов расчетного и экспериментального определения локальных остаточных напряжений при сложных спектрах нагружения / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2015. № 6. С. 53 – 62.
6. Ватульян А. О., Дуларев В. В., Недин Р. Д. Предварительные напряжения: моделирование и идентификация. — Ростов-на-Дону: Изд-во Южного фед. университета, 2014. — 206 с.
7. Одинцев И. Н., Плугатарь Т. П., Плотников А. С. Практические аспекты применения разрушающих методов определения остаточных напряжений в сочетании с электронной спекл-интерферометрией / XII Всерос. съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Сборник трудов в 4-х томах. — Уфа, 2019. С. 731 – 733. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-congress-v3
8. Schajer G. S. Universal Calibration Constants for Strain Gauge Hole Drilling Residual Stress Measurements / Experimental Mechanics. 2022. N 62. P. 351 – 358. DOI: 10.1007/s11340-021-00771-0
9. Schajer G. S. Optical Hole Drilling Residual Stress Calculations Using Strain Gauge Formalism / Experimental Mechanics. 2021. N 61. P. 1369 – 1380. DOI: 10.1007/s11340-021-00740-7
10. Harrington J., Schajer G. S. Measurement of Structural Stresses by Hole-Drilling and DIC / Experimental and Applied Mechanics. 2017. N 4. DOI: 10.1007/978-3-319-42028-8_11
11. Cohen R., Noyan I. C. Residual stress — measurement by diffraction and interpretation / Springer Ser. On Mater. Res. and Eng. — Springer-Verlag, 1987. P. 215 – 226.
12. Guo J., Fu H., Pan B., Kang R. Recent progress of residual stress measurement methods: A review / Chinese Journal of Aeronautics. 2021. N 34. P. 54 – 78. DOI: 10.1016/j.cja.2019.10.010
13. Неразрушающий контроль / Под ред. В. В. Клюева в 8 т. 2005, 2006 гг.
14. Каракозов Е. В., Одинцев И. Н., Плотников А. С., Плугатарь Т. П. Оценка высокоградиентных компонент остаточных напряжений по данным метода сверления зондирующих отверстий / Сб. Трудов XXXI Межд. Инновац. Конф. МИКМУС — 2019. — Москва: ФГБУ науки Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, 2020. С. 90 – 93.
15. Zavoychinskaya E. B. On the Theory of Scale Structural Fatigue of Metals at the Proportional Loading / Journal of Physics. 2020. N 1431. P. 012024-012032. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012024
16. Mironov S., Ozerov M., Kalinenko A., et al. On the relationship between microstructure and residual stress in laser-shock-peened Ti-6Al-4V / Journal of Alloys and Compounds. 2022. N 163383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163383
17. Овчинников Е. И., Волегов П. С. Изучение вида напряженно-деформированного состояния кристаллитов в рамках определения остаточных мезонапряжений в модели неупругого деформирования поликристалла / Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2016. Т. 21. № 3. С. 1199 – 1201. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1199-1202
18. Seifi R., Salimi-Majd D. Effects of Plasticity on Residual Stresses Measurement by Hole Drilling Method / Mechanics of Materials. 2012. Vol. 53. P. 72 – 79. DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.05.009
19. Анпилов А. В., Кисилев А. С., Ларкин А. И. и др. Определение остаточных сварочных напряжений на основе совместного использования методов голографической интерферометрии и конечных элементов. — М.: МИФИ, 2007. — 124 с.
20. Apal'kov A. A., Odintsev I. N., Plotnikov A. S. Estimation of Range of Reliable Measurements of Residual Stresses by Hole Drilling Method / Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. N 15. P. 1496 – 1501. DOI: 10.1134/S0020168517150031
21. Плотников А. С. Метод сверления отверстия для определения остаточных напряжений: актуальное состояние и перспективы развития / Научн. труды VII Междун. научной конф. «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении». — М.: ИМАШ РАН, 2021. С. 197 – 199.
22. Апальков А. А., Одинцев И. Н., Плотников А. С. Оценка диапазона достоверных измерений остаточных напряжений методом сверления отверстий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 2. С. 47 – 52.
23. Plugatar T. P., Odintsev I. N., Plotnikov A. S. A Study of Residual Stress Distributions in Case-Hardened Material Layers / AIP Conference Proceedings 2315. 2020. 040028. DOI: 10.1063/5.0037301
24. Peng Y., Zhao J., Chen L., Dong J. A residual stress measurement combining blind-hole drilling and digital image correlation approach / Journal of Constructional Steel Research. 2021. N 176. 10634. DOI: 10.1016/j.jcsr.2020.106346
25. Hagara M., Trebun F., Pástor M., et al. Analysis of the aspects of residual stresses quantification performed by 3D DIC combined with standardized hole-drilling method / Measurement. 2019. N 137. P. 238 – 256. DOI: 10.1016/j.measurement.2019.01.028
26. Olson M. D., DeWald A. T., Hill M. R. Precision of Hole-Drilling Residual Stress Depth Profile Measurements and an Updated Uncertainty Estimator / Exper. Mech. 2021. N 61. P. 549 – 564. DOI: 10.1007/s11340-020-00679-1
27. Pineda O. J. O. Investigation of the measurement of through-thickness residual stress by combining digital speckle pattern interferometry and the slitting method. — Florianópolis, 2020. — 89 p.

28. **Pástor M., Hagara M., Virgala I., et al.** Design of a Unique Device for Residual Stresses Quantification by the Drilling Method Combining the PhotoStress and Digital Image Correlation / *Materials*. 2021. Vol. 14. N 314. DOI: 10.3390/ma14020314
29. **Rahimi S., Violatos I.** Comparison Between Surface and Near-Surface Residual Stress Measurement Techniques Using a Standard Four-Point-Bend Specimen / *Exp. Mech.* 2022. N 62. P. 223 – 236. DOI: 10.1007/s11340-021-00779-6
30. **Razumovskii I. A., Usov S. M.** Development of the Hole-Drilling Method as Applied to the Study of Inhomogeneous Residual Stress Fields / *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2021. Vol. 50. N 8. P. 727 – 734. DOI: 10.3103/S1052618821080100
31. **Kohri A., Mikami T., Suzuki Y.** Residual Stress Measurement of the Engineering Plastics by the Hole-Drilling Strain-Gage Method / *ECRS-10 Materials Research Forum LLC Materials Research Proceedings*. 2018. N 6. P. 101 – 106. DOI: 10.21741/9781945291890-17
32. **Wern H.** Finite-element solutions for mechanical drilling methods: A new integral formalism / *Journal of Computational and Applied Mathematics*. 1995. N 63. P. 365 – 372.
33. Release 2021R1 Documentation for ANSYS [электронный документ], ANSYS Inc. Электрон. дан. и прогр. (204997 файлов: 45076721176 байт).
34. **Разумовский И. А., Чернятин А. С.** Определение нагрузки и дефектности элементов конструкций на основе минимизации расхождения между экспериментальными и расчетными данными / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 1. С. 71 – 78.
35. **Schajer G. S.** Advances in Hole-Drilling Residual Stress Measurement / *Experimental Mechanics*. 2010. Vol. 50. P. 159 – 168. DOI: 10.1007/s11340-009-9228-7
9. **Schajer G. S.** Optical Hole Drilling Residual Stress Calculations Using Strain Gauge Formalism / *Experimental Mechanics*. 2021. N 61. P. 1369 – 1380. DOI: 10.1007/s11340-021-00740-7
10. **Harrington J., Schajer G. S.** Measurement of Structural Stresses by Hole-Drilling and DIC / *Experimental and Applied Mechanics*. 2017. N 4. DOI: 10.1007/978-3-319-42028-8_11
11. **Cohen R., Noyan I. C.** Residual stress — measurement by diffraction and interpretation / *Springer Ser. On Mater. Res. And Eng.* — Springer-Verlag, 1987. P. 215 – 226.
12. **Guo J., Fu H., Pan B., Kang R.** Recent progress of residual stress measurement methods: A review / *Chinese Journal of Aeronautics*. 2021. N 34. P. 54 – 78. DOI: 10.1016/j.cja.2019.10.010
13. *Non-destructive testing* / Ed. V. V. Klyuev in 8 volumes. — 2005, 2006 [in Russian].
14. **Karakozov E., Odintsev I., Plotnikov A., Plugatar T.** Determination of High-Gradient Components of Residual Stress by Data of Test Hole Drilling Method / *IOP Conf. Series: Mat. Sci. and Eng. Int. Conf. MIKMUS-2019*. 2020. P. 90 – 93 [in Russian].
15. **Zavoychinskaya E. B.** On the Theory of Scale Structural Fatigue of Metals at the Proportional Loading / *Journal of Physics*. 2020. N 1431. P. 012024-012032. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012024
16. **Mironov S., Ozerov M., Kalinenko A., et al.** On the relationship between microstructure and residual stress in laser-shock-peened Ti-6Al-4V / *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. N 163383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163383
17. **Ovchinnikov E. I., Volegov P. S.** Study of the stress-strain state of crystallites in the framework of residual mesostress determination in the model of inelastic deformation of a polycrystal / *Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki*. 2016. Vol. 21. N 3. P. 1199 – 1201 [in Russian]. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1199-1202
18. **Seifi R., Salimi-Majd D.** Effects of Plasticity on Residual Stresses Measurement by Hole Drilling Method / *Mechanics of Materials*. 2012. Vol. 53. P. 72 – 79. DOI: 10.1016/j.mechmat.2012.05.009
19. **Anpilov A. V., Kisilev A. S., Larkin A. I., et al.**, Determination of residual welding stresses based on the combined holographic interferometry and finite element methods. — Moscow: MIFI, 2007. — 124 p.
20. **Apal'kov A. A., Odintsev I. N., Plotnikov A. S.** Estimation of Range of Reliable Measurements of Residual Stresses by Hole Drilling Method / *Inorganic Materials*. 2017. Vol. 53. N 15. P. 1496 – 1501. DOI: 10.1134/S0020168517150031
21. **Plotnikov A. S.** Hole-drilling method for residual stress determining: current state and perspective / *Sci. Proc. of the VII Int. Sci. Conf. "Fundamental Research and Innovative Technologies in Mech. Eng."* — Moscow: IMASH RAN, 2021. P. 197 – 199 [in Russian].
22. **Apalkov A. A., Odintsev I. N., Plotnikov A. S.** Evaluation of the reliable measurement range of residual stresses by drilling holes / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2016. Vol. 82. N 2. P. 47 – 52 [in Russian].
23. **Plugatar T. P., Odintsev I. N., Plotnikov A. S.** A Study of Residual Stress Distributions in Case-Hardened Material Layers / *AIP Conference Proceedings* 2315. 2020. 040028. DOI: 10.1063/5.0037301
24. **Peng Y., Zhao J., Chen L., Dong J.** A residual stress measurement combining blind-hole drilling and digital image correlation approach / *Journal of Constructional Steel Research*. 2021. N 176. 10634. DOI: 10.1016/j.jcsr.2020.106346
25. **Hagara M., Trebun F., Pástor M., et al.** Analysis of the aspects of residual stresses quantification performed by 3D DIC combined with standardized hole-drilling method / *Measurement*. 2019. N 137. P. 238 – 256. DOI: 10.1016/j.measurement.2019.01.028
26. **Olson M. D., DeWald A. T., Hill M. R.** Precision of Hole-Drilling Residual Stress Depth Profile Measurements and an Updated Uncertainty Estimator / *Exper. Mech.* 2021. N 61. P. 549 – 564. DOI: 10.1007/s11340-020-00679-1

REFERENCES

27. **Pineda O. J. O.** Investigation of the measurement of through-thickness residual stress by combining digital speckle pattern interferometry and the slitting method. — Florianópolis, 2020. — 89 p.
28. **Pástor M., Hagara M., Virgala I., et al.** Design of a Unique Device for Residual Stresses Quantification by the Drilling Method Combining the PhotoStress and Digital Image Correlation / *Materials*. 2021. Vol. 14. N 314. DOI: 10.3390/ma14020314
29. **Rahimi S., Violatos I.** Comparison Between Surface and Near-Surface Residual Stress Measurement Techniques Using a Standard Four-Point-Bend Specimen / *Exp. Mech.* 2022. N 62. P 223 – 236. DOI: 10.1007/s11340-021-00779-6
30. **Razumovskii I. A., Usov S. M.** Development of the Hole-Drilling Method as Applied to the Study of Inhomogeneous Residual Stress Fields / *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2021. Vol. 50. N 8. P 727 – 734. DOI: 10.3103/S1052618821080100
31. **Kohri A., Mikami T., Suzuki Y.** Residual Stress Measurement of the Engineering Plastics by the Hole-Drilling Strain-Gage Method / *ECRS-10 Materials Research Forum LLC Materials Research Proceedings*. 2018. N 6. P. 101 – 106. DOI: 10.21741/9781945291890-17
32. **Wern H.** Finite-element solutions for mechanical drilling methods: A new integral formalism / *Journal of Computational and Applied Mathematics*. 1995. N 63. P. 365 – 372.
33. Release 2021R1 Documentation for ANSYS, ANSYS Inc..
34. **Razumovskii I. A., Chernyatin A. S.** Determination of workload and defectiveness of structural elements based on minimization of displacements between experimental and calculated data / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2012. Vol. 78. N 1. P. 71 – 78 [in Russian].
35. **Schajer G. S.** Advances in Hole-Drilling Residual Stress Measurement / *Experimental Mechanics*. 2010. Vol. 50. P. 159 – 168. DOI: 10.1007/s11340-009-9228-7

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-74-80>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СДВИГОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Олег Викторович Абашев^{1*}, Евгений Игоревич Смагин²,
Андрей Григорьевич Яшутин²

¹ АО «АэроКомпозит», Россия, 125167, Москва, Ленинградский проспект, д. 47, стр. 2; *e-mail: o.abashev@gmail.com

² ПАО Корпорация «Яковлев», Россия, 125315, Москва, Ленинградский проспект, д. 68.

*Статья поступила 28 декабря 2022 г. Поступила после доработки 24 марта 2023 г.
Принята к публикации 28 апреля 2023 г.*

Слоистые полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродного волокна и эпоксидного связующего широко применяют в конструкции пассажирских самолетов. Из ПКМ выполняют как слабонагруженные, так и основные силовые элементы планера самолетов. В производстве уровень механических характеристик для всех силовых элементов из ПКМ должен быть подтвержден экспериментальными данными — испытаниями образцов-свидетелей. Одна из важнейших характеристик слоистого композиционного материала — способность воспринимать сдвиговые нагрузки в плоскости пакетов слоев (ламинатов). Для определения характеристик сдвига используют стандартные методы испытаний — по ASTM D5379 и ASTM D7078. Эти методы позволяют установить свойства при сдвиге композиционных материалов на основе полимерной матрицы, усиленной высоко-модульным волокном. В целях выбора оптимального для выходного контроля изделия метода испытаний проведены сравнительные испытания по обоим стандартам. Приведены преимущества и недостатки рассматриваемых методов. Для испытаний были изготовлены образцы из стенки и зоны припуска лонжерона, на которых определяли значения разрушающих напряжений и модуля сдвига по каждому методу. Результаты испытаний показали, что разрушающие сдвиговые напряжения в материале, полученные по ASTM D7078, значительно (в 1,8 раза) превосходят определенные по ASTM D5379. При этом модуль упругости отличается незначительно — в 1,1 раза. Это объясняется чувствительностью результатов испытаний к методу нагружения и качеству изготовления образцов. При растяжении по ASTM D7078 нагрузка передается через лицевые поверхности образцов, имеющие высокое качество за счет оснастки или вакуумного мешка. При сжатии по ASTM D5379 критичным становится параллельность граней, через которые распределяется нагрузка. Кроме того, на результаты испытаний по ASTM D5379 оказывает влияние толщина образца — чем она больше, тем выше модуль сдвига. На основании полученных результатов сформулированы рекомендации по применению методов определения сдвиговых характеристик слоистых ПКМ.

Ключевые слова: слоистые полимерные композиционные материалы; механические характеристики ПКМ; испытание на сдвиг; методы испытаний; сопровождение производства.

DETERMINATION OF THE SHEAR CHARACTERISTICS OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

© Oleg V. Abashev,^{1*} Evgeniy I. Smagin,² Andrey G. Yashutin²

¹ JSC “AeroComposit”, 47/2, Leningradsky prosp., Moscow, 125167, Russia; *e-mail: o.abashev@gmail.com

² PJSC “Yakovlev”, 68, Leningradsky prosp., Moscow, 125315, Russia

Received December 28, 2022. Revised March 24, 2023. Accepted April 28, 2023.

Layered polymer composite materials (LPCM) based on carbon fiber and epoxy are widely used in the construction of commercial aircraft both in manufacturing lightly loaded and main power elements of aircraft airframes. The level of mechanical characteristics for all the composite constructions must be confirmed by experimental data of coupon testing. One of the most important characteristics of a layered composite material is the ability to perceive shear loads. Standard test methods ASTM D5379 and ASTM D7078 are used to determine the shear characteristics. These test methods enable determination of the shear properties of composite materials based on a polymer matrix reinforced with a high-modulus fiber. Comparative tests were carried out according to both methods. The samples were made from the wall and the technological zones of the spar to determine the values of destructive stresses and shear modulus. The results showed that the shear stresses in the material obtained by ASTM D7078 significantly (1.8 times) ex-

ceed those determined by ASTM D5379. At the same time, the modulus of elasticity differs slightly (by 1.1 times). This is due to the sensitivity of the test results to the method of loading and the quality of the specimens. When stretched according to ASTM D7078, the load is transmitted through the front surfaces of the coupons, which are obtained with sufficiently high quality from the tooling or vacuum bag. When compressed by ASTM D5379, the parallelism of the faces through which the load is distributed becomes critical. Moreover, the thickness of the sample also affected the test results obtained according to ASTM D5379, the greater the thickness, the greater the shear modulus. Proceeding from the results obtained, the recommendations on the choice of the method to be used for determining the shear characteristics of LPCM are formulated.

Keywords: composite materials; mechanical characteristics; shear testing; test methods; production support.

Введение

Последние десятилетия в силовых конструкциях пассажирских самолетов все большее применение находят композиционные материалы на основе углеродного волокна и полимерного связующего. Это не только элементы механизации (рули, закрылки, интерцепторы и воздушные тормоза), но и подкрепленные стрингерами панели фюзеляжа, шпангоуты, элементы кессона крыла [1, 2].

Широкое применение получили автоклавные и инфузионные методы формования деталей. В зависимости от конструктивных особенностей используют как автоматическую, так и ручную выкладку наполнителя или препрега.

При производстве деталей из ПКМ встает вопрос о соответствии материала деталей проект-

ным механическим свойствам [3]. Поскольку укладка детали определяется типом действующей нагрузки (например, растяжение/сжатие, кручение или их комбинация), а также ее уровнем, то необходимо определить комплекс приемочных характеристик и их значений в соответствии с характером работы детали в конструкции.

Как правило, для определения механических и физических свойств ПКМ используют стандартные методы испытаний согласно ASTM, EN, ГОСТ [4 – 10]. Поскольку современные стандарты (например, ГОСТ Р 56785–2015, ГОСТ Р 56812–2015, ГОСТ Р 57207–2016 и т.д.) разработаны на основе соответствующих ASTM путем внесения некоторых уточнений (корректировки структуры, дополнения и исключения отдельных пунктов, а также редакторских правок в целях

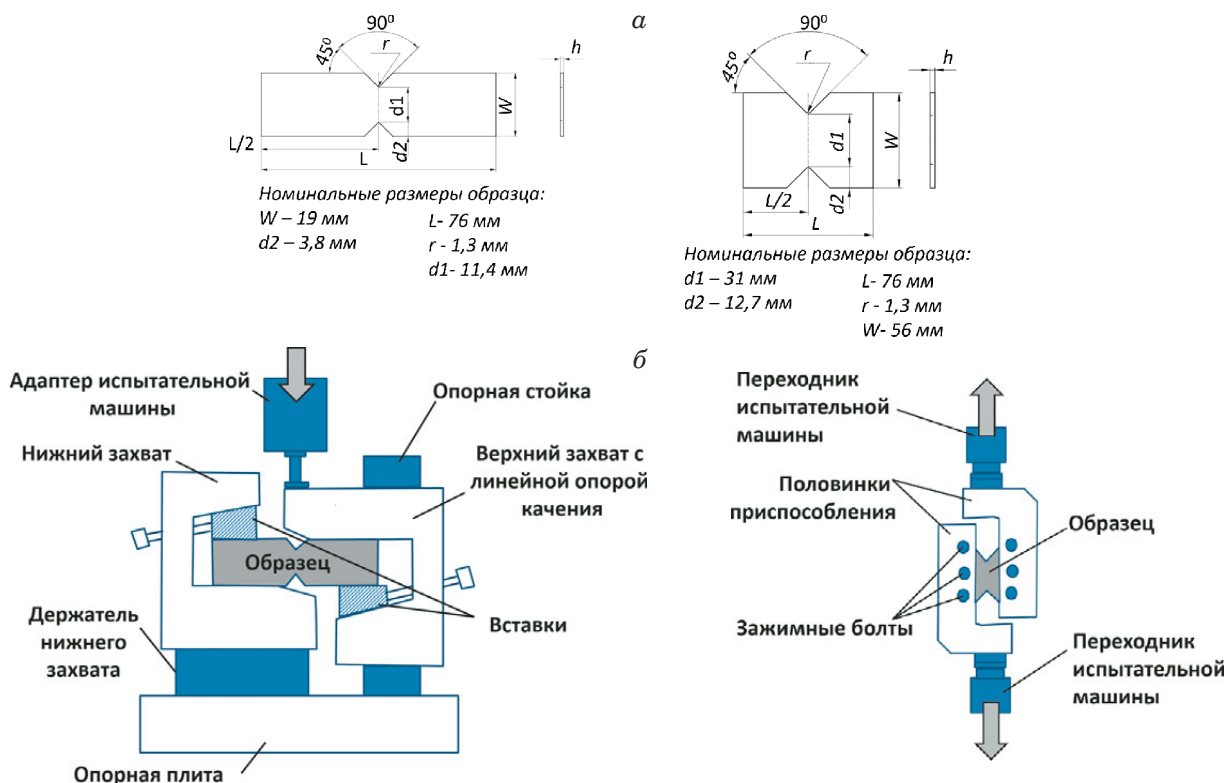


Рис. 1. Образцы (а) и схемы нагружения (б)

Fig. 1. Specimens (a) and loading scheme (b)

соблюдения норм русского языка, изменения технического стиля изложения исходя из особенностей стандартизации, характерных для Российской Федерации), то далее будем рассматривать методы ASTM.

Одной из важнейших характеристик слоистого композиционного материала является его способность воспринимать сдвиговые нагрузки.

Существует ряд методов [6, 11], позволяющих определять:

- сдвиговые нагрузки;
 - модуль сдвига;
 - максимальные сдвиговые напряжения;
 - диаграмму напряжение – деформация.
- Данные методы применяются для:

однонаправленных ламинатов с волокнами, параллельными или перпендикулярными оси нагружения испытательной машины;

ламинатов на основе тканей с направлением основы, параллельным или перпендикулярным оси нагружения испытательной машины;

композитов, армированных рубленым волокном, распределенным случайным образом.

В табл. 1 приведены методы испытаний ASTM, получившие наибольшее распространение в современной практике.

Материалы и методы исследования

Методы испытаний D5379 [12] и D7078 [13] определяют свойства при сдвиге композиционных материалов на основе полимерной матрицы,

Таблица 1. Методы определения сдвиговых нагрузок

Table 1. Comparison of the methods for determining shear loads

Описание и характеристики методов	Недостатки методов
ASTM D3518	
Испытание образца с укладкой $[+45^\circ/-45^\circ]_n$ на растяжение. Преимущества метода — низкая стоимость и простота реализации. В образце не возникает чистого напряжения сдвига, а по свободным краям появляются сложные поля напряжений.	Образец не подходит для определения разрушающих напряжений (деформаций) на сдвиг из-за значительного изменения углов армирования в ходе нагружения. Диаграмма нагрузка — деформации имеет нелинейный характер. Область применения ограничивается только плоскими образцами с укладкой $[+45^\circ/-45^\circ]_n$. Для получения данных о модуле и разрушающей деформации необходимы взаимоперпендикулярные тензодатчики.
ASTM D4255/D4255M	
Метод испытания «перекашиванием» в системе направляющих. «Рельсовый» метод испытаний на сдвиг в плоскости.	Высокая трудоемкость испытаний и сложное изготовление образцов. Плохая повторяемость результатов из-за высокой чувствительности к качеству выполнения отверстий в образце/оснастке и допускам используемого крепежа. Наличие концентрации напряжений в образце в зонах крепежа. Необходима установка тензодатчиков для получения данных о модуле и деформации до разрушения.
ASTM D5448	
Испытание кручением образца цилиндрической формы со слоями, намотанными под углом 90° к оси цилиндра.	Основная область применения — ПКМ, получаемый технологией намотки. Определяются только характеристики сдвига в плоскости слоев. Сложность крепления образца к оснастке.
ASTM D5379	
Испытание изгибом образца с V-образным вырезом, установленного в специальном приспособлении. Наряду с методом D7078/D7078M демонстрирует хорошие результаты при всех направлениях вырезки образцов. В образце создается относительно равномерное состояние напряжения сдвига.	Может потребоваться установка специальных накладок под оснастку. Высокая трудоемкость и сложность изготовления образца. Для получения данных о модуле и разрушающей деформации необходимы тензодатчики, установленные по двум ортогональным направлениям. Возможно незачетное разрушение образца в зонах нагружения (опор) для высокопрочных ПКМ. Требуется высокая квалификация специалистов-испытателей.
ASTM D7078	
Образец с V-образным вырезом устанавливается в приспособление для испытания «перекашиванием». Наряду с D5379/D5379M метод обеспечивает наилучшие результаты из стандартизированных методов. В образце создается относительно равномерное состояние напряжения сдвига. Наиболее точные измерения модуля упругости получены из испытаний ламинатов с укладкой $[0/90]_n$. Как правило, образец не требует дополнительных накладок под оснастку.	Сложная форма образца. Для определения модуля сдвига и деформаций разрушения необходима установка тензодатчиков по двум ортогональным осям. Требуется высокая квалификация специалистов-испытателей.



Рис. 2. Схема установки образца в оснастке по ASTM D7078 и оснастка отдельно [14]

Fig. 2. Assembly of Testing Fixture and Coupon ASTM D7078 [14]

усиленной высокомодульным волокном. Это наиболее распространенные методы испытаний слоистых ПКМ в настоящее время. Отличаются они формой образцов и схемой нагружения (рис. 1).

В соответствии с методом D7078 [13] образец с V-образным вырезом зажимают шестью винтами в нагружающем приспособлении (рис. 2). При растяжении двух половинок приспособления в центральной части образца создается напряженно-деформированное состояние, соответствующее чистому сдвигу в плоскости укладки. Согласно D5379 [12] образец нагружают сжатием через торцевые поверхности (рис. 3), что также приводит к чистому сдвигу в центре образца. Передача растягивающих нагрузок посредством силы трения между элементами оснастки и образцом по D7078 позволяет создать более значительные сдвиговые усилия, чем непосредственное давление на торцы образца по D5379.

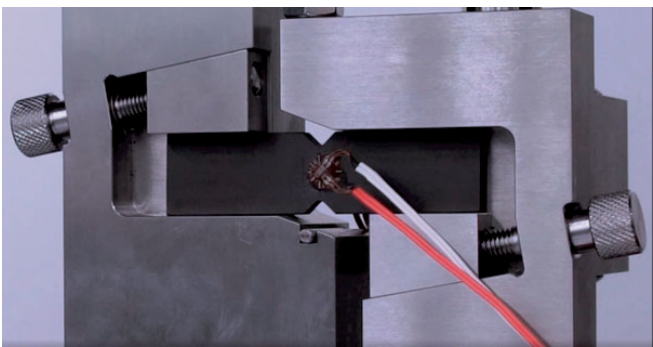


Рис. 3. Образец в оснастке ASTM D5379 [15]

Fig. 3. Coupon in assembly of testing fixture ASTM D5379 [15]

V-образный вырез в образце (по обоим методам) в центральной части позволяет увеличить сдвиговые напряжения в этой зоне по отношению к остальным участкам образца. Отметим, что ширина образца по ASTM D5379 меньше, чем по ASTM D7078, что позволяет минимизировать площадь зоны вырезки образцов.

В рамках работ по определению механических свойств перспективных композиционных материалов отечественного производства были проведены сравнительные испытания по методам ASTM D7078 и D5379. Для исследования была выбрана типовая деталь кессона крыла пассажирского самолета — лонжерон, выполненный из углепластика на основе углеродной ленты и эпоксидного связующего по технологии вакуумной инфузии. Характеристики монослоя углепластика, принимаемые в расчете, представлены в табл. 2. В лонжероне использована пакетная

Таблица 2. Характеристики монослоя

Table 2. Lamina properties

Упругие свойства					
E_{+11} , ГПа	E_{+22} , ГПа	E_{-11} , ГПа	E_{-22} , ГПа	G_{12} , ГПа	ν
159	9	144	9	4	0,3
Прочностные свойства					
σ_{+11} , МПа	σ_{+22} , МПа	σ_{-11} , МПа	σ_{-22} , МПа	τ_{12} , МПа	—
3200	80	1300	230	100	—

Таблица 3. Результаты испытаний образцов из стенки лонжерона (коэффициент вариации, %)

Table 3. Test results (mean values, spar web)

Выборка (толщина, мм)	ASTM D5379		ASTM D7078	
	τ , МПа	E , ГПа	τ , МПа	E , ГПа
№ 1 (3,85)	206 (1,24)	23,5 (9,80)	440 (8,34)	26,6 (3,57)
№ 2 (3,85)	206 (3,48)	23,9 (8,77)	381 (5,64)	26,1 (4,12)
№ 3 (7,70)	243 (3,50)	25,7 (9,71)	347 (8,02)	26,4 (0,55)
Суммарная выборка № 1 – 3	218 (8,72)	24,4 (9,78)	390 (12,9)	26,4 (2,98)

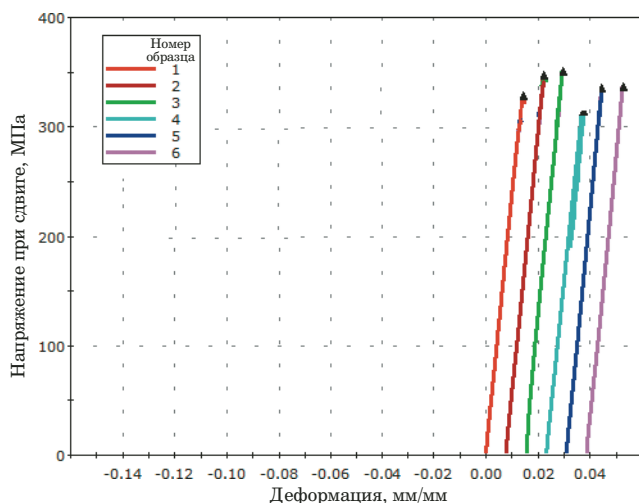


Рис. 4. Типовая диаграмма напряжение – деформация (экспериментальные данные по ASTM D7078)

Fig. 4. Typical stress – strain diagram (experiment for ASTM D7078)

укладка с большим содержанием слоев с укладкой $\pm 45^\circ$ (соотношение слоев с укладкой в направлениях 0° , $\pm 45^\circ$ и 90° — примерно 10, 70 и 20 % соответственно). Из стенки были вырезаны образцы по ASTM D5379 и D7078 в зонах толщиной 3,9 мм (12 образцов на каждый метод) и 7,7 мм (шесть образцов на каждый метод). Из припускной зоны на поясе лонжерона вырезаны по шесть образцов для каждого метода. Невозможность вырезки образцов по ASTM D7078 из припуска объясняется относительно небольшими габаритами этой зоны детали. В местах вырезки образцов деталь плоская.

Условия испытаний всех образцов: температура $+23^\circ\text{C}$, кондиционирование в условиях лаборатории не менее 24 ч.

Результаты испытаний образцов, вырезанных из стенки лонжерона, представлены в табл. 3. В табл. 4 приведены данные испытаний образцов, вырезанных из зон припуска деталей

Таблица 4. Результаты испытаний образцов из зон припуска (коэффициент вариации, %)

Table 4. Test results (mean values, technological zone)

Выборка (толщина 7,70 мм)	ASTM D5379	
	τ , МПа	E , ГПа
№ 4	184 (6,02)	22,8 (10,9)
№ 5	188 (2,54)	28,2 (18,2)
№ 6	195 (2,50)	32,6 (15,6)
№ 7	211 (3,01)	25,0 (3,78)
Суммарная выборка № 4 – 7	195 (6,59)	27,3 (19,2)

(в том числе других лонжеронов). Все значения нормализованы по номинальной толщине [3]:

$$\text{норм. значение} = \text{эксп. значение} \frac{CPT_m}{CPT_n}, \quad (1)$$

где *норм. значение* — нормализованное значение характеристики; *эксп. значение* — значение характеристики, полученное при испытании; CPT_m — измеренная толщина образца ПКМ; CPT_n — номинальное значение толщины образца ПКМ.

Типовая диаграмма экспериментальных результатов напряжение — деформация для испытаний по ASTM D7078 представлена на рис. 4. Для наглядности начальные точки деформирования образцов смещены по оси абсцисс. Формы разрушений образцов показаны на рис. 5 и 6.

Обсуждение результатов

Результаты испытаний показывают, что разрушающие сдвиговые напряжения в материале, полученные по ASTM D7078, значительно превосходят определенные по ASTM D5379 — 390 и 218 МПа соответственно. При этом модуль упругости отличается незначительно — 24,4 ГПа (ASTM D5379) и 26,4 ГПа (ASTM D7078). Это можно объяснить чувствительностью результа-

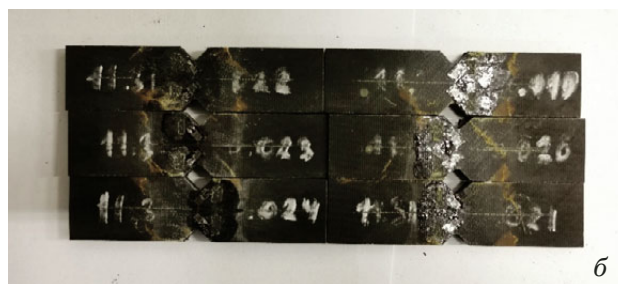
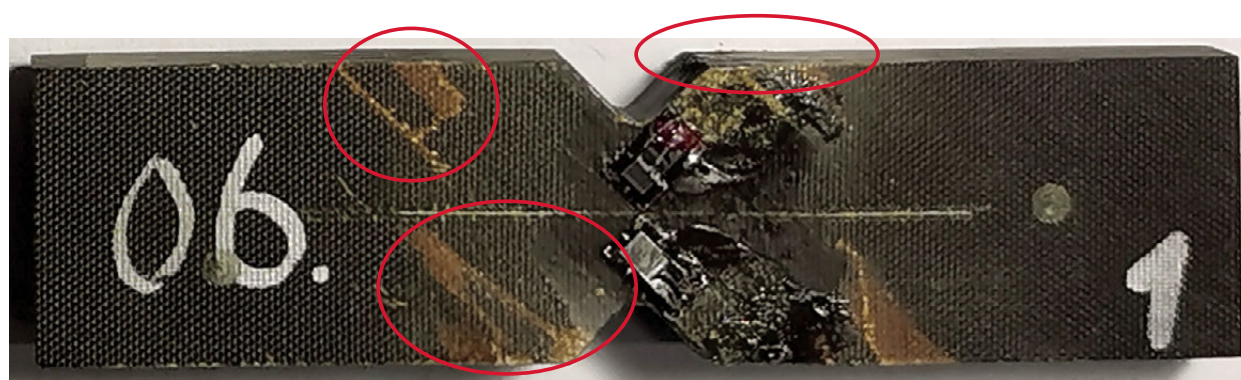
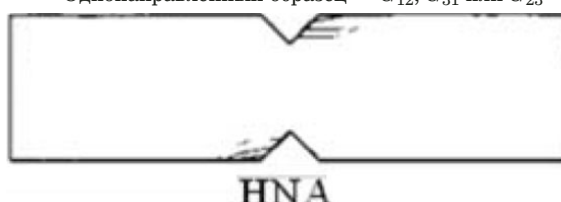
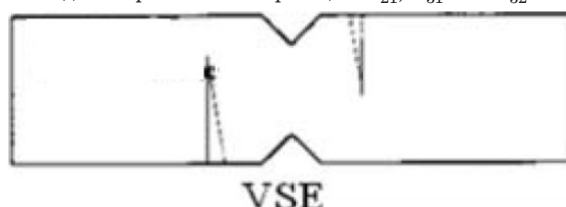


Рис. 5. Формы разрушения образцов при испытаниях по ASTM D5379 (а) и ASTM D7078 (б)

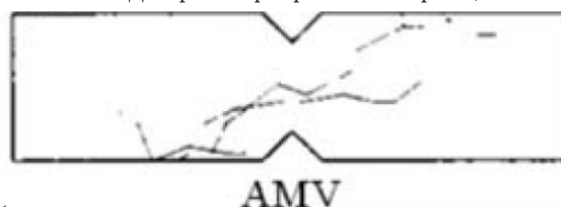
Fig. 5. Typical failure patterns for ASTM D5379 (a) and ASTM D7078 (b)



а

Однонаправленный образец — G_{12} , G_{31} или G_{23} Однонаправленный образец — G_{21} , G_{31} или G_{32} 

Дискретно-армированный образец



б

Рис. 6. Незачетные формы разрушения: а — эксперимент; б — метод ASTM D5379**Fig. 6.** Unacceptable failure modes (a) experiment, (b) ASTM D5379

тов испытаний к методу нагружения и качеству изготовления образцов. При растяжении по D7078 нагрузка передается через лицевые поверхности образцов, имеющие высокое качество за счет оснастки или вакуумного мешка. При сжатии по D5379 критичным становится параллельность граней, через которые распределяется нагрузка. Небольшие отклонения могут привести к местному подмятию торцов и преждевременному разрушению по незачетной моде, что было зафиксировано в испытаниях (см. рис. 6).

На разрушающие напряжения оказывает влияние также толщина образца. Выборки № 1 и № 2 имели номинальную толщину 3,85 мм, а выборка № 3 — 7,7 мм. Образцы по D5379 с большей площадью контакта с оснасткой имели более высокие напряжения (243 МПа), чем из выборок № 1 и № 2 (206 МПа). Толщина образца по D5379 оказала влияние и на экспериментально определенный модуль сдвига, который составил 25,7 ГПа для толстых образцов и 23,7 ГПа — для тонких.

Испытания образцов по ASTM D7078 показывают небольшие разбросы с коэффициентом вариации не более 5 % для модуля сдвига (см.

табл. 3). Для ASTM D5379 разброс значений жесткости составляет 10 и 19 % (для различных выборок). Это можно объяснить влиянием зоны приложения нагрузки на область установки тензодатчиков.

Заключение

Проведено экспериментальное сравнение методов испытаний на сдвиг в плоскости укладки согласно ASTM D7078 и ASTM D5379. Метод, предусматривающий нагружение образца сжатием через торцевые поверхности, показывает значения напряжения и модуля сдвига ниже, чем метод нагружения растяжением и передачей нагрузки сдвигом через лицевые поверхности.

Для определения сдвиговых характеристик слоистых ПКМ при квалификации материалов и проведении выходного контроля рекомендуется использовать метод ASTM D7078 (ГОСТ Р 57207–2016).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Baker A., Dutton S., Kelly D. Composite Materials for Aircraft Structures. Second Edition. — AIAA, Inc., 2004. — 569 p.

2. **Kablov E. N.** Aviation materials science: results and prospects / Vestn. RAN. 2002. Vol. 72. N 1. P. 3 – 12 [in Russian].
3. **Tomblin J. S., Ng Y. C., Raju K. S.** DOT/FAA/AR-03/19 Material Qualification and Equivalency for Polymer Matrix Composite Material Systems: Updated Procedure. — FAA, Office of Aviation Research. Washington D. C., 2003. — 125 p.
4. **Peters S. T.** Handbook of Composites. Second Edition. — London: Chapman & Hall, 1998. — 1118 p.
5. **Hodgkinson J. M.** Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites. — Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2000. — 362 p.
6. **Chatterjee S., Adams D., Oplinger D. W.** DOT/FAA/CT-93/17 Test Methods for Composites a Status Report. Vol. III. Shear Test Methods. — FAA Technical Center, 1993. — 181 p.
7. **Carlsson L., Adams D. F., Pipes R. B.** Experimental characterization of advanced composite materials. 3rd ed. — CRC Press LLC, 2003. — 350 p.
8. ASM Handbook. Vol. 21. Composites. ASM International, 2001. — 2605 p.
9. **Zureick A., Nettles A. T.** Composite Materials: Testing, Design, and Acceptance Criteria. — ASTM International, 2002. — 274 p.
10. Composite Materials Handbook (CMH-17). Vol. 1. Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials. — SAE International, 2012. — 722 p.
11. ASTM D4762-11. Standard Guide for Testing Polymer Matrix Composite Materials.
12. ASTM D5379. Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method.
13. ASTM D7078. Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by V-Notched Rail Shear Method.
14. <http://www.sophiahightech.com/astm-d7078-testing-fixture>
15. <https://www.ssi.shimadzu.com/industry/automotive-materials-testing/composites/ASTM-D5379.html>

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-81-87>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ МЕЖСЛОЙНОГО РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

© Илья Сергеевич Белоусов^{1,2*}, Валерий Андреевич Беспалов¹¹ СибНИА им. С. А. Чаплыгина, Россия, 630051, г. Новосибирск, ул. Ползунова, д. 21;

*e-mail: nio2_s2024@sibnia.ru

² Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, д. 20.

*Статья поступила 15 февраля 2023 г. Поступила после доработки 3 апреля 2023 г.
Принята к публикации 30 мая 2023 г.*

При решении задачи моделирования распространения межслоевых дефектов в многослойных композитных материалах необходимо знать характеристики рассматриваемого материала, связанные с процессами разрушения. Цель данной работы — определение межслоевой вязкости разрушения в случае нормального отрыва — G_{Ic} . Представлены результаты испытаний по определению вязкости разрушения в условиях нормального отрыва. На основании полученных данных проведено конечно-элементное моделирование испытаний. Процесс расслоения моделировали с помощью подходов, наиболее распространенных в рамках метода конечных элементов: VCCT (virtual crack closure technique) и CZM (cohesive zone model). В данных подходах вязкость разрушения используется как основной параметр возникновения расслоения. Проведено сравнение полученных данных с экспериментом. Для подтверждения корректности экспериментальных данных вязкости разрушения G_{Ic} проведено моделирование процесса испытаний на сжатие образца типа полоса с дефектом в виде сквозного непрочоя. Данная задача включает в себя нелинейный статический расчёт с учетом потери устойчивости и последующего закритического поведения и, как следствие, распространения зоны расслоения. Результаты, полученные с помощью конечно-элементного моделирования, согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: композитные материалы; расслоение; конечно-элементное моделирование; вязкость разрушения.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE INTERLAYER FRACTURE TOUGHNESS OF A COMPOSITE MATERIAL

© Il'ya S. Belousov^{1,2*} Valerii A. Besspalov¹¹ S. A. Chaplygin Siberian Research Institute of Aviation, 21, Polzunova ul., Novosibirsk, 630051, Russia;

*e-mail: nio2_s2024@sibnia.ru

² Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marksa prosp., Novosibirsk, 630073, Russia.

Received February 15, 2023. Revised April 3, 2023. Accepted May 30, 2023.

Modeling the propagation of interlaminar defects in multilayer composite materials requires knowledge of the characteristics of the material under study associated with the fracture processes. The goal of the study is determination of the interlaminar fracture toughness in the case of normal traction (G_{Ic}). Finite element modeling of testing was carried out proceeding from the data obtained. The delamination process was modeled using the most common approaches within the finite element method: VCCT (virtual crack closure technique) and CZM (cohesive zone model), wherein the fracture toughness is used as the main parameter for the occurrence of delamination. The obtained data are compared with the experiment. To confirm the correctness of the obtained experimental data on the fracture toughness G_{Ic} , modeling of the process of compression testing of a strut-type specimen with a defect in the form of a through-the-width delamination was carried out. This problem includes a nonlinear static solution with buckling and subsequent post-buckling behavior; and, as a result, the spread of the delamination zone. The data obtained using finite element modeling are consistent with the available experimental data.

Keywords: composite materials; delamination; finite element modeling; fracture toughness.

Введение

В элементах конструкций, выполненных из многослойных композитных материалов, одним из наиболее распространенных типов дефектов являются расслоения — нарушение связи между слоями, обычно приводящее к снижению их жесткости и прочности. Множество работ посвящено исследованию влияния наличия таких дефектов на конструкцию [1 – 5].

В условиях нормального отрыва (тип разрушения I) и поперечного сдвига (тип разрушения II) поведение дефектов типа расслоения аналогично поведению трещин, следовательно, для задач анализа роста расслоений обычно применяют методы линейной упругой механики разрушения [6].

Напряженно-деформированное состояние вблизи сингулярности можно характеризовать конечным параметром механики разрушения — интенсивностью освобождения энергии G , а сопротивление расслоению — критической работой расслоения (вязкостью межслойного разрушения) G_c . Поскольку многослойные композиты — материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, имеется необходимость точного расчета межслойной вязкости разрушения для оптимального проектирования и подбора материала для композитных конструкций. Существуют различные методы испытаний по определению G_c для соответствующих типов расслоения. Межслойное разрушение типа I (нормальный отрыв) получило наибольшее внимание от исследователей. Это связано с тем, что энергия начала расслоения в данном случае меньше, чем при поперечном сдвиге [7 – 9].

Существуют различные аналитические подходы к решению задачи устойчивости, определению закритического состояния элементов конструкций, а также к прогнозированию распространения расслоений. Все они имеют ряд существенных ограничений, например, по относительной

сложности решаемых задач, трудоемкости решений, типовым элементам конструкций (балки, пластины), геометрическим параметрам рассматриваемых элементов конструкций, по количеству и параметрам учитываемых межслойных дефектов. Для решения задачи устойчивости, определения закритического состояния, а также прогнозирования распространения расслоений элементов конструкций хорошо подходит метод конечных элементов. В рамках данного метода существуют различные подходы к моделированию развития трещин, в частности расслоений. Одним из распространенных является метод виртуального закрытия трещины (virtual crack closure technique, VCCT), подробно описанный в работе [10]. Данный метод основывается на линейной упругой механике разрушения и критерии Ирвина [11]. В рамках другого подхода для моделирования роста расслоения, основанного на контактном взаимодействии тел, используется модель когезионной зоны (cohesive zone model, CZM) [12, 13]. В этом случае базовой является зависимость усилий растяжения (или сдвига) в контактной паре от расстояния между узлами этих контактных пар. Характеристикой материала, необходимой для реализации обоих подходов, является вязкость межслойного разрушения G_c .

Испытания для определения критической работы расслоения в условиях отрыва

Для определения величины G_{Ic} для композитов, изготовленных из препрега Torayca T800, были проведены соответствующие испытания в соответствии с ГОСТ Р 56815–2015.

Образцы представляли собой двойную консольную балку (ДКБ) с предварительно выполненным на конце (по центру толщины) расслоением. Усилия прилагались к образцу через блоки нагружения. Эскиз образцов с характерными размерами представлен на рис. 1, размеры образцов — в табл. 1. Толщину h и ширину b образцов измеряли в трех местах (в середине и по краям образца) и записывали среднее значение.

Образцы из препрега Torayca T800 содержали 40 слоев, направленных вдоль длины образца L (укладка: $[0]_{40}$). Механические характеристики монослоя приведены в табл. 2.

Испытания проводили в машине Instron 8801. Вид образца, установленного в испытательной машине, до и после испытаний представлен на рис. 2.

По итогам испытаний получены: вязкость разрушения страгивания $G_{Ic}^{ini} = 0,031$ кгс/мм, соответствующая началу распространения расслоения; вязкость разрушения распространения $G_{Ic}^{prop} = 0,065$ кгс/мм, соответствующее установившемуся процессу расслоения. Значительная

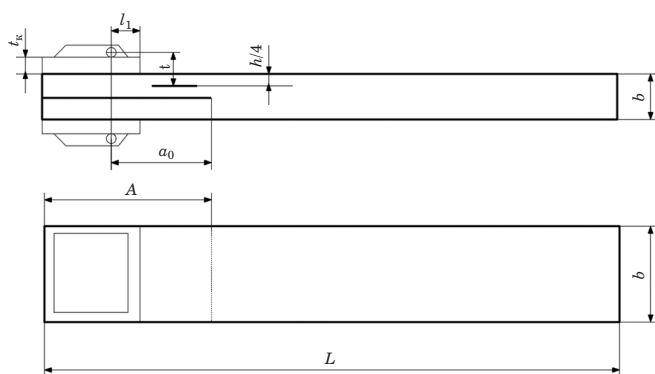


Рис. 1. Образец ДКБ с блоками нагружения

Fig. 1. DCB specimen with loading blocks

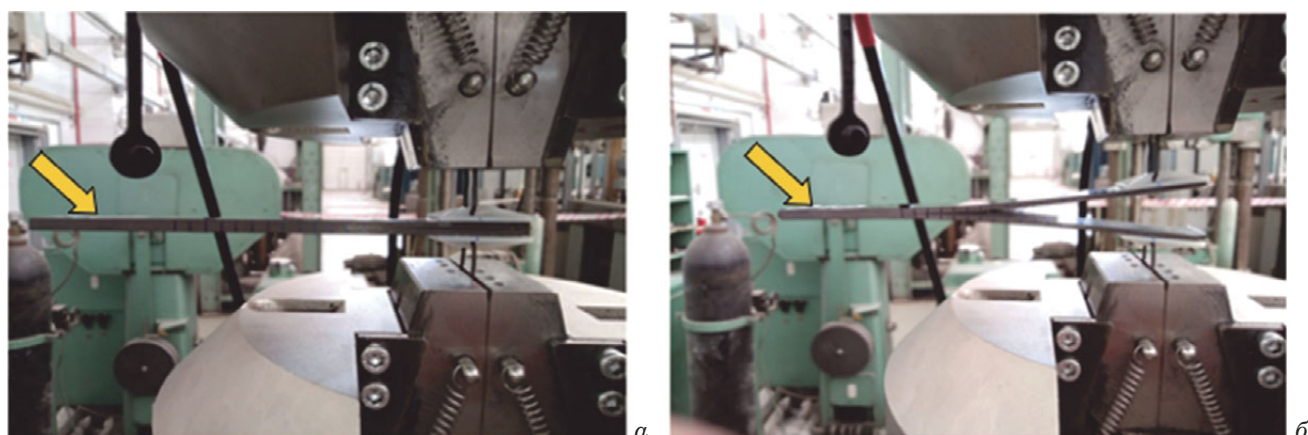


Рис. 2. Образец в испытательной машине Instron 8801 в начале (а) и конце (б) испытаний

Fig. 2. Specimen in an Instron 8801 testing machine in the beginning (a) and at the end of testing (b)

разница в величинах вязкости разрушения может быть объяснена различиями гладких поверхностей предварительного дефекта, которые образуются путем введения тefлоновой пленки, и неровных поверхностей, образующихся в результате роста расслоения. В результате процесса расслоения остаются волокна-мостики (bridge-fibers), которые соединяют берега расслоения и, соответственно, препятствуют процессу расслоения [14 – 16].

Методы моделирования процесса расслоения в композитных материалах

Рассмотрим подходы к моделированию процесса расслоений VCCT и CZM на примере испытаний образцов ДКБ, описанных выше, с использованием данных, полученных в результате испытаний.

Построение конечно-элементной модели проводили в программном комплексе ANSYS, при моделировании применяли восьмиузловой объемный конечный элемент SOLID185. Конечным элементам присваивали свойства ортотропного материала с обобщенными механическими характеристиками композитного пакета [17]. В качестве граничных условий задавали перемещения в противоположные стороны к краям балки с торца, где расположено предварительное расслоение, а также жесткую заделку с противоположного торца. Такие граничные условия соответствуют условиям нагружения при испытаниях.

Конечно-элементная модель такого образца с приложенными граничными условиями представлена на рис. 3. На рис. 4 показано деформированное состояние образца, для которого про-

Таблица 1. Размеры образцов

Table 1. Specimen sizes

Номер образца	L , мм	b , мм	h , мм	A , мм	a_0 , мм	t , мм	t_k , мм	l_1 , мм
G1-1	160	24,30	4,57	50	32,5	4,14	3,0	13
G1-2	160	24,20	4,60	50	33,0	2,65	1,5	13
G1-3	159	24,30	4,50	50	33,5	2,63	1,5	13
G1-4	159	24,37	4,50	50	33,5	2,63	1,5	13
G1-5	160	24,87	4,53	50	32,0	2,63	1,5	13
G1-6	160	24,13	4,70	50	33,5	2,68	1,5	13
G1-7	160	23,60	4,40	50	34,0	2,60	1,5	13
G1-8	160	24,74	4,70	50	34,0	2,68	1,5	13

Таблица 2. Механические характеристики монослоя препрега Torayca T800 вдоль направления волокон

Table 2. Mechanical properties of prepreg Torayca T800 along the fiber direction

E_x , кгс/мм ²	E_y , кгс/мм ²	E_z , кгс/мм ²	ν_{xy}	ν_{yz}	ν_{xz}	G_{xy} , кгс/мм ²	G_{yz} , кгс/мм ²	G_{xz} , кгс/мм ²	δ , мм
14300	920	920	0,34	0,34	0,34	437	437	437	0,113

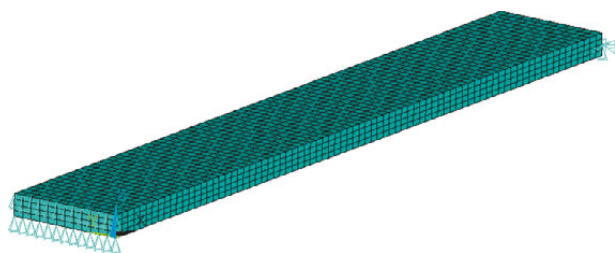


Рис. 3. Конечно-элементная модель образца двойной консольной балки

Fig. 3. Finite element model of a DCB specimen

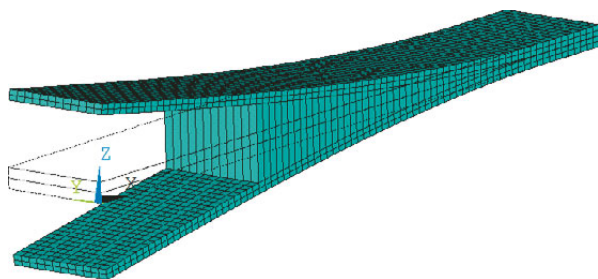


Рис. 4. Деформированная конечно-элементная модель образца двойной консольной балки (процесс расслоения моделировали с помощью метода VCCT)

Fig. 4. Deformed finite element model of a DCB specimen (the delamination process was modeled using the VCCT method)

цесс расслоения моделировали с помощью метода VCCT.

На рис. 5 приведены зависимости нагрузки P от перемещений U для образцов G1-1 – G1-8, полученные из испытаний, а также аналогичные графики, построенные с помощью КЭМ при $G_{Ic} = G_{Ic}^{ini}$ и $G_{Ic} = G_{Ic}^{prop}$. Можно заключить, что в качественном отношении оба метода показывают неплохое соответствие эксперименту. Однако количественно метод CZM дает результаты, более близкие к экспериментальным, чем метод VCCT, причем нагрузка страгивания расслоения точнее прогнозируется при использовании вязкости страгивания G_{Ic}^{ini} , а подрастание расслоения — при G_{Ic}^{prop} , что соответствует физической природе этих коэффициентов.

Таким образом, полученные в результате испытаний значения G_{Ic}^{ini} и G_{Ic}^{prop} для материала можно считать приемлемыми. Отличия зависимостей нагрузки P от перемещений U , полученных по итогам испытаний, от аналогичных графиков, построенных с помощью метода конечных элементов, объясняются погрешностью конечно-элементного моделирования процесса расслоения. Данный вопрос подробно рассматривается в работе [18].

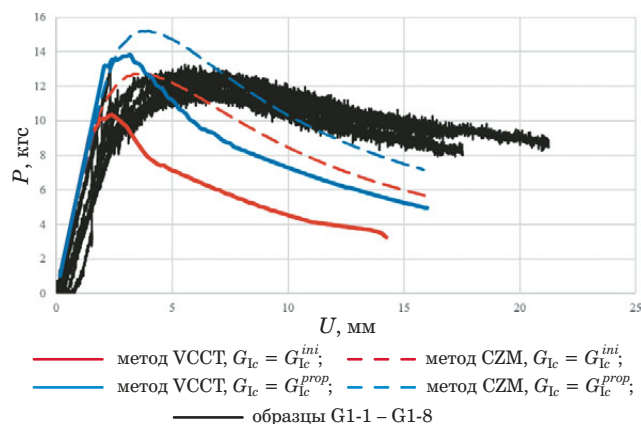


Рис. 5. Зависимости нагрузки P от перемещений U для двойной консольной балки

Fig. 5. Load P versus displacements U for DCB specimen

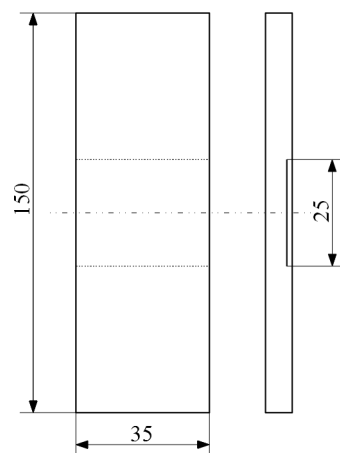


Рис. 6. Образец в виде полосы со сквозным дефектом

Fig. 6. Strut specimen with embedded delamination

Моделирование процесса расслоения в образце типа полоса с дефектом в виде сквозного непрочлея

В качестве объекта моделирования рассмотрен образец в виде полосы из композиционного материала со сквозным дефектом, который формировали путем добавления между слоями препрега фторопластовой пленки с заданными размерами и формой. Эскиз образца с дефектом представлен на рис. 6. На машине Instron 8801 проведены испытания шести подобных образцов (C1 – C6) на сжатие. Образцы зажимали штатными гидрозавхватами машины таким образом, чтобы свободная длина образца составляла 50 мм, при этом зона расслоения находилась посередине рабочей зоны. Материал образцов — препрег Торауса Т800, механические характеристики монослоя вдоль направления волокон представлены в табл. 2. Углы армирования однонаправлен-

Таблица 3. Обобщенные механические характеристики областей моделируемого образца**Table 3.** Generalized mechanical characteristics of the modeled specimen zones

Область	E_x , кгс/мм ²	E_y , кгс/мм ²	E_z , кгс/мм ²	ν_{xy}	ν_{yz}	ν_{xz}	G_{xy} , кгс/мм ²	G_{yz} , кгс/мм ²	G_{xz} , кгс/мм ²
Неповрежденная часть	9692	3231	3231	0,53	0,53	0,53	1325	1325	1325
Нижняя часть зоны расслоения	9949	3044	3044	0,36	0,36	0,36	1283	1283	1283
Верхняя часть зоны расслоения	8386	4120	4120	0,32	0,32	0,32	1517	1517	1517

ных слоев в градусах относительно продольной оси X: [+45, 0, -45, 90, 0, 0, 0, +45, 0, -45, 0, 0, 0, +45, 90, 0, 0, 0, 0, 90, +45, 0, 0, 0, 0, -45, 0, +45, 0, пленка, 0, 0, 90, -45, 0, +45].

Для моделирования процесса расслоения в образце с дефектом в виде сквозного непрочного в программном комплексе ANSYS построена конечно-элементная модель с применением восьми-узлового объемного конечного элемента SOLID185.

Конечно-элементная модель образца делилась на три области: неповрежденная часть; нижняя, более толстая часть зоны расслоения; верхняя, более тонкая часть зоны расслоения. Для каждой из этих частей задавали собственный ортотропный материал с обобщенными характеристиками соответствующих наборов монослоев [8] (табл. 3). Полученная таким образом конечно-элементная модель представлена на рис. 7. Подобный подход к моделированию пластин, выполненных из многослойных композитных материалов, относительно прост и позволяет получить достаточно точные результаты.

Граничные условия задавали следующим образом. Левый край образца был жестко закреплен (см. рис. 7, левый торец). С противоположного торца прикладывалась сжимающая нагрузка (см. рис. 7, правый торец). Здесь же были запрещены перемещения узлов вдоль оси Z для предотвращения выхода правого торца из плоскости нагружения. Такое закрепление соответствовало условию нагружения в испытаниях — образцы предназначены для испытаний в гидрозавхватах без устройств, предотвращающих изгиб образца из плоскости.

Данную конечно-элементную модель использовали для решения нелинейной статической задачи, с учетом потери устойчивости, последующим закритическим поведением и процессом расслоения. Для моделирования процесса расслоения использовали методы как VCCT, так и CZM, а в качестве вязкости разрушения — величины страгивания G_{lc}^{ini} и распространения G_{lc}^{prop} . На рис. 8 представлено деформированное состояние КЭМ (процесс расслоения моделировали с помощью метода VCCT).

Сравнивая осредненные величины нагрузок начала роста расслоения у образцов в процессе

Таблица 4. Нагрузки начала роста расслоения**Table 4.** Initiation of delamination growth

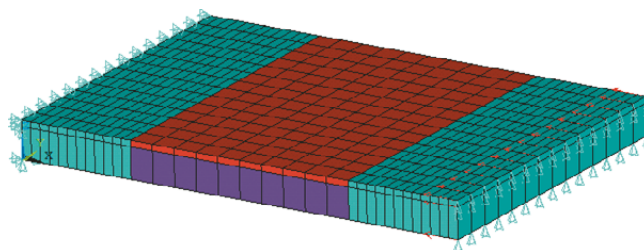
Экспериментальные данные		Расчетные данные		
Номер образца	P_g^{test} , кгс	Метод моделирования роста дефекта	$G_c = G_{lc}^{ini}$, P_g^{ini} , кгс	$G_c = G_{lc}^{prop}$, P_g^{prop} , кгс
C1	3950	VCCT	4563	5371
C2	2200			
C3	2900			
C4	2600			
C5	3300			
C6	3300			
Среднее	2992	CZM	3949	4132
			4256	4752

испытаний и начала роста расслоения в конечно-элементной модели (табл. 4), получили:

$$\delta_{ini} = \frac{P_g^{ini} - P_g^{test}}{P_g^{ini}} \cdot 100 \approx 30 \%, \quad (1)$$

$$\delta_{prop} = \frac{P_g^{prop} - P_g^{test}}{P_g^{prop}} \cdot 100 \approx 37 \%. \quad (2)$$

Для понимания причин достаточно большой погрешности определения величины нагрузки начала роста дефекта проведено сопоставление экспериментальных графиков зависимости нагрузки P от перемещения торца U с графиками,

**Рис. 7.** Конечно-элементная модель образца в виде полосы со сквозным расслоением: $\triangle$ — закрепления; $\rightarrow$ — нагрузка**Fig. 7.** Finite element model of strut specimen with embedded delamination

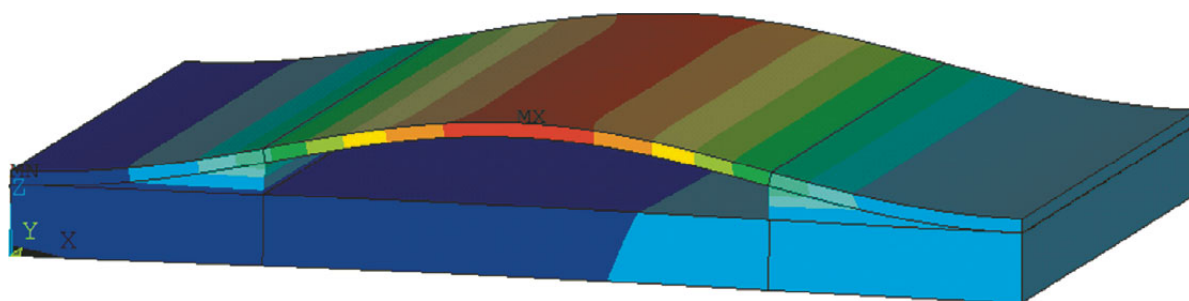


Рис. 8. Деформированная конечно-элементная модель полосы с дефектом в виде сквозного непрочления (процесс расслоения моделировали с помощью метода VCCT)

Fig. 8. Deformed finite element model of a strut specimen with embedded delamination (VCCT)

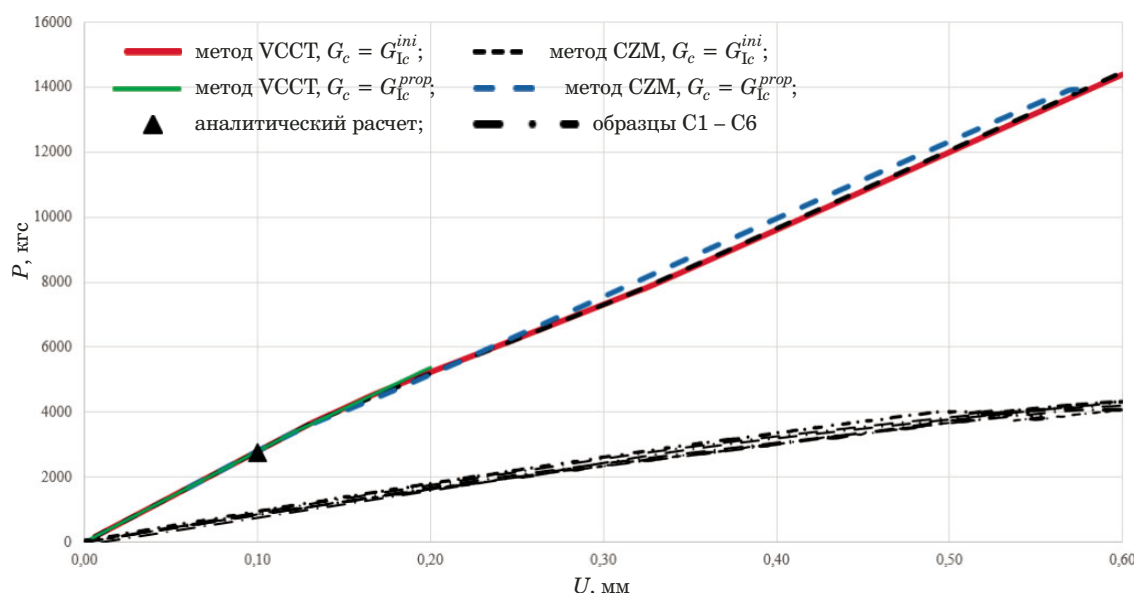


Рис. 9. Зависимость нагрузки P от перемещений U для полосы с дефектом в виде сквозного непрочления

Fig. 9. Load P versus displacements U for a strut with embedded delamination

полученными расчетами по КЭМ, а также аналитическим расчетом для линейного участка деформирования по формуле

$$P = FE\varepsilon, \quad (3)$$

где F (мм²) — площадь поперечного сечения образца; E (кгс/мм²) — модуль упругости неповрежденной части образца (см. табл. 3), $\varepsilon = U/L$ — деформация образца (рис. 9).

Из графиков видно, что жесткость образцов в эксперименте оказалась меньше расчетной. Данный факт может быть связан с наличием у штока испытательной машины Instron 8801 люфта, что приводило к эксцентриситету при сжатии образцов, они теряли устойчивость и начинали расслаиваться раньше, чем это было бы при обеспечении чистого сжатия, воспроизводившегося в расчетах.

Кроме того, необходимо отметить, что при применении в моделировании вязкости разруше-

ния страгивания G_{Ic}^{ini} погрешность определения нагрузки начала роста расслоения меньше, чем при использовании вязкости разрушения распространения G_{Ic}^{prop} , что соответствует физическому смыслу данных величин.

Заключение

На образцах двухконсольной балки экспериментально согласно ГОСТ Р 56815–2015 получены характеристики вязкости расслоения в условиях нормального отрыва при страгивании и подрастании дефекта ($G_{Ic}^{ini} = 0,031$ кгс/мм и $G_{Ic}^{prop} = 0,065$ кгс/мм соответственно) для многослойного композитного материала, изготовленного из препрега Torgaus T800, отформованного автоклавным методом. Полученные результаты дополняют справочные данные по характеристикам прочности ПКМ Torgaus T800 и будут необходимы для расчетных оценок эксплуатационной живучести воздушных судов из этого материала.

Исследована эффективность расчетных оценок нагрузки страгивания расслоения в условиях нормального отрыва для многослойного композитного материала, изготовленного из препрега Тогауса Т800, и прогнозирования дальнейшего развития расслоения. Установлено, что расчетные оценки методом CZM и VCCT дают приемлемое качественное соответствие экспериментальным данным, полученным на образцах двухконсольной балки и на образцах в виде полосы при нагрузках сжатия. Однако количественно расчеты методом CZM лучше соответствуют эксперименту.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Sridharan S.** (ed.). *Delamination behaviour of composites*. 1st ed. — NW: Woodhead Publishing, 2008. — 788 p.
2. **Chermoshentseva A. S.** Development of a technique for increasing the strength of thin-walled structural elements made of composite materials with delamination-type defects: dis. phd. — Moscow, 2018. — 168 p. [in Russian].
3. **Zhiharev M. V.** Estimation of the strength of high-loaded plates made of composite materials under local impact. Candidate's Thesis — Chelyabinsk, 2019. — 125 p. [in Russian].
4. **Mortell D. J., Tanner D. A., McCarthy C. T.** In-situ SEM study of transverse cracking and delamination in laminated composite materials / *Composites Science and Technology*. 2014. Vol. 105. P. 118 – 126. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.10.012
5. **Urnev A. S., Chernyatin A. S., Matvienko Y. G., Razumovskii I. A.** Experimental and numerical sizing of a delamination defect in layered composite material / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 10. P. 59 – 66 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-59-66
6. **Bokhoeva L. A.** Peculiarities of strength calculation of structural elements made of isotropic and composite materials with permissible defects. — Ulan-Ude: VSGTU, 2007. — 192 p. [in Russian].
7. **Refahi Oskouei A., Zucchelli A., Ahmadi M., Minak G.** An integrated approach based on acoustic emission and mechanical information to evaluate the delamination fracture toughness at mode I in composite laminate / *Materials & Design*. 2010. Vol. 32. P. 1444 – 1455. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.08.048
8. **Heidari-Rarani M., Sayedain M.** Finite element modeling strategies for 2D and 3D delamination propagation in composite DCB specimens using VCCT, CZM and XFEM approaches / *Theor. Appl. Fracture Mech.* 2019. Vol. 103. DOI: 10.1016/j.tafmec.2019.102246
9. **Ekhtiyari A., Alderliesten R., Shokrieh M. M.** Loading rate dependency of strain energy release rate in mode I delamination of composite laminates / *Theor. Appl. Fracture Mech.* 2021. Vol. 112. DOI: 10.1016/j.tafmec.2021.102894
10. **Krueger R.** Virtual crack closure technique: History, approach, and applications / *Appl. Mech. Rev.* Vol. 57(2). P. 109 – 143. DOI: 10.1115/1.1595677
11. **Irwin G.** Analysis of stresses and strains near the end of the crack traversing a plate / *J. Appl. Mech.* 1957. Vol. 24. P. 361 – 364.
12. **Dugdale D. S.** Yielding of steel sheets containing slits / *J. Mech. Phys. Solids*. 1960. Vol. 8. P. 100 – 104. DOI: 10.1016/0022-5096(60)90013-2
13. **Barenblatt G. I.** The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture / *Adv. Appl. Mech.* 1962. Vol. 7. P. 55 – 129. DOI: 10.1016/S0065-2156(08)70121-2
14. **Tamuzs V., Tarasovs S., Viks U.** Progressive delamination and fiber bridging modeling in double cantilever beam composite specimens / *Eng. Fracture Mech.* 2001. Vol. 68. P. 513 – 525. DOI: 10.1016/S0013-7944(00)00131-4
15. **Liaojun Yao, Jurui Liu, Zhangming Lyu, Alderliesten R. C., Cui Hao, Chuanxi Ren, Licheng Guo.** In-situ damage mechanism investigation and a prediction model for delamination with fibre bridging in composites / *Eng. Fracture Mech.* 2023. Vol. 281. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2023.109079
16. **Shokrieh M. M., Salamat-talab M., Heidari-Rarani M.** Dependency of bridging traction of DCB composite specimen on interface fiber angle / *Theor. Appl. Fracture Mech.* 2017. Vol. 90. P. 22 – 32. DOI: 10.1016/j.tafmec.2017.02.009
17. **Maksimenko V. N., Olegin I. P., Pustovoi N. V.** Methods for calculating the strength and stiffness of structural elements made of composites: textbook. — Novosibirsk: NSTU, 2015. — 424 p. [in Russian].
18. **Shokrieh M. M., Rajabpour-Shirazi H., Heidari-Rarani M., Haghpanahi M.** Simulation of mode I delamination propagation in multidirectional composites with R-curve effects using VCCT method / *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 65. P. 66 – 73.

Указатель статей (по разделам) за 2023 г.

	№	стр.
КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ		
Орлов А. И. Искусственный интеллект, нейросети, большие данные и математические методы исследования . . .	7	5
АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА		
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	10	19
Jamur J. M. S. Optimization of Plasma-Assisted Desorption/Ionization-Mass Spectrometry for Analysis of Ibuprofen	7	21
Алексеев А. В., Якимович П. В. Применение добавок спирта при определении примесей в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	2, ч. 1	23
Амелин В. Г., Батов И. В., Лаврухина О. И., Третьяков А. В., Киш Л. К. Скрининг проб и одновременное определение остаточных содержаний 80 лекарственных средств в пищевых продуктах методом ВЭЖХ-МС/МС	8	12
Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Идентификация и аутентификация растительных масел методом цифровой цветометрии и хеометрического анализа	2, ч. 1	5
Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В., Нестеренко И. С., Киш Л. К. Установление порчи морепродуктов методом цифровой цветометрии индикаторных тест-систем	9	25
Бебешко Г. И., Омелянюк Г. Г., Самойлова О. В., Усов А. И. Оценка надежности судебно-экспертной методики идентификационного исследования автомобильных бензинов с использованием газожидкостной хроматографии	12	31
Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н. Изучение матричных помех при ИСП-АЭС определении селена и теллура в металлургических материалах	5	19
Бизина Е. В., Полосина А. А., Фарафонова О. В., Еремин С. А., Ермолаева Т. Н. Определение аристолохивой кислоты с помощью пьезоэлектрического иммуносенсора на основе магнитных углеродных наноконпозитов	8	23
Близнюк У. А., Борщеговская П. Ю., Болотник Т. А., Ипатова В. С., Никитченко А. Д., Хмелевский О. Ю., Черняев А. П., Родин И. А. Воздействие ускоренных электронов на летучие органические соединения в мясе птицы и в рыбе	1	11
Браун А. В., Близнюк У. А., Борщеговская П. Ю., Ипатова В. С., Хмелевский О. Ю., Черняев А. П., Ананьева И. А., Родин И. А. Исследование влияния ускоренных электронов на структурные характеристики бычьего сывороточного альбумина с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения	3	14
Бурьлин М. Ю., Копейко Е. С., Костюченко Е. С. Определение серебра в высокочистых растворах меди и никеля методом ЭТААС высокого разрешения с источником сплошного спектра	10	12
Вершинин В. И., Баженова Л. С. Применение обращенных многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов	9	5
Грачев С. А., Третьяков А. В., Амелин В. Г. Оптимизация условий пробоподготовки при определении общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией	1	5
Губин А. С., Кушнир А. А., Суханов П. Т. Применение метода ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием на магнитном молекулярно-импринтированном полимере для определения бисфенола А в почвах различных типов	6	13
Додонов С. В., Дзюба А. А., Лабузов В. А. Исследование влияния потока аргона, вводимого в дуговой разряд, при атомно-эмиссионном спектральном анализе порошковых проб способом просыпки-вдувания	12	3
Егошина А. В., Слепченко Г. Б. Интенсификация вскрытия упорного сплава на основе платины и родия	10	5
Иванова А. Ю., Максакова И. Б., Зирина В. А., Крылов А. И., Юрлова Н. А. Методическое обеспечение аналитического контроля флотореагентов на основе алифатических алкоксаминов в технологических средах и отходах процессов обогащения железосодержащих руд	11	14
Калинина А. А., Конопкина И. А., Вахнина О. В., Королева И. В., Жогова К. Б., Анникова С. А. Выбор методики определения лития и бора в литий-борном сплаве	1	20
Китаева Д. Х., Лепендина О. Л., Таланова В. Н., Каранди И. В., Буяновская А. Г. Экспрессное безнавесочное определение атомных отношений железа и платины в производных ферроцена методом рентгенофлуоресцентного анализа	4	16
Киш Л. К., Лаврухина О. И., Амелин В. Г., Третьяков А. В., Пеньков Т. Д., Некрасов Д. Ю. Нецелевой анализ продукции животноводства и кормов на остаточные содержания лекарственных препаратов, пестицидов, микотоксинов и их метаболитов методом масс-спектрометрии высокого разрешения (обзор)	11	5
Ковалева Е. Б., Дьячкова С. Г., Ганина А. А., Кузора И. Е., Сергеев В. А. Новый подход к определению октанового числа смешения газообразных компонентов автомобильных бензинов	7	14
Кожина Е. С., Тумская А. В., Косырева И. В. Применение некоторых ароматических альдегидов для тест-определения цефотаксима	8	5

	№	стр.
Короткова Н. А., Петрова К. В., Барановская В. Б. Анализ церий-замещенных феррогранатов иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с предварительным разложением в микроволновой системе	11	24
Коршунов Д. А., Кондакова И. В., Сиденко Е. А., Середа Е. Е., Золотухина Н. Ю. Хроматографическое определение монойодацетата в липидных наноструктурах	12	5
Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И., Анкина В. Д., Чердакова Е. Н. Модифицированные планарные сенсоры для определения цефепима	3	5
Межевая Л. Ю., Филиппов М. Н., Лямина О. И., Марьина Г. Е., Архипенко А. А., Барановская В. Б. Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ технического тантала и ниобия: от сырья до продукта	6	5
Мусабиров Д. Э., Даукаев Р. А., Аллаярова Г. Р., Зеленковская Е. Е., Гуськов В. Ю. Оптимизация процедуры пробоподготовки при определении γ-гексахлорциклогексана в воде методом газовой хроматографии	3	25
Николаева И. В., Палесский С. В. Применение микроволновых систем MARS-5 и UltraWAVE для разложения силикатных пород с последующим МС-ИСП анализом	4	5
Нурпейс Е., Слепченко Г. Б., Богословский В., Моисеева Е. С. Применение нового электрохимического сенсора для вольтамперометрического определения п-нитрофенола и бегулина	4	22
Платонов И. А., Платонов В. И., Балашова А. И., Колесниченко И. Н., Муханова И. М., Афонин Н. А. Вариативный микрофлюидный кран-дозатор для газовой хроматографии	7	8
Рузметов У. У., Жумаева Э. Ш., Орзикулов Б. Т., Сманова З. А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение железа в водах	12	22
Саакян А. В., Аленичев М. К., Левин А. Д. Характеризация коньяков и виноградных бренди по спектрам флуоресценции, обработанным с помощью методов машинного обучения	10	25
Самойлова А. А., Петракова Н. В., Андреева Н. А., Пенкина Т. Н., Дорофеев С. Г., Филатова Д. Г. Определение кальция, фосфора и церия в новых биосовместимых материалах методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением	5	14
Сергеева А. С., Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Кочеткова Е. М., Эпштейн С. А. Сопоставление методических подходов к определению органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей	5	5
Сорокин А. В. Прямое определение глифосата и его метаболита в растительном сырье и объектах окружающей среды методом хромато-масс-спектрометрии	9	13
Сорокин А. В., Третьяков А. В., Киш Л. К. Определение глифосата, аминотетилфосфоновой кислоты и глюфосината в продукции животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС	2, ч. 1	13
Халманов А. Т., Тошкuvatова Н. Современные методы идентификации атомов, молекул и аэрозолей в различных объектах	6	23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Younes R., Bournane M., Idir A., Bouklouche I., Bradai M. A., Sadeddine A. Influence of the iron additive on the microstructural behavior of an aluminum-copper foundry alloy B206	9	48
Березин Е. К., Корнев А. Б., Родюшкин В. М. Исследование покрытий, наносимых газопламенным напылением, методом ультразвуковой диагностики	1	28
Вагапов Р. К., Ибатуллин К. А., Ярковой В. В. Моделирование режимов движения потока среды по газопроводу в процессе коррозионных испытаний	10	40
Васильева М. В., Песин В. А., Осмаков А. С., Шамшури А. И. Исследование зависимости твердости сплавов WC – Co от характера распределения зерен WC по размерам	2, ч. 1	45
Жданов А. С. Исследование фазовых характеристик вибродатчиков и условий ортогонализации их измерительного базиса для систем виброконтроля и виброиспытаний материалов	11	34
Жданов А. С. Ортогонализация измерительного базиса трехосевых вибродатчиков методом последовательных приближений	4	29
Капустин Р. Д., Кириллов А. О., Уваров В. И., Закоржевский В. В. Исследование влияния морфологии исходных порошков на структурно-размерные характеристики пористых керамических материалов на основе SiC	11	44
Капустин Р. Д., Уваров В. И., Кириллов А. О., Копытский В. О. Исследование структуры нанопористых керамических материалов на основе иттрия	12	53
Колянова А. С. Восстановление функции распределения ориентировок для материалов с низкой симметрией решетки и образца гармоническим методом	9	34
Комаровский Н. Ю., Молодцова Е. В., Белов А. Г., Гришечкин М. Б., Козлов Р. Ю., Кормилицина С. С., Журавлев Е. О., Нестюркин М. С. Исследование монокристаллов антимонида индия, полученных модернизированным методом Чохральского в различных кристаллографических направлениях	8	38
Копытский В. О., Петров Е. В. Исследование влияния ударно-волнового нагружения на структуру и свойства бронзовых сплавов БрАЖ9-4 и БрАМц9-2	6	35
Костишин В. Г., Шакирзянов Р. И., Исаев И. М., Савченко Е. С., Скибо Б. М. Анализ электромагнитных свойств композитов 2000НН/2000НМ с сегнетоэлектрическими и полимерными матрицами	12	44

	№	стр.
Крылов В. П. Исследование связи собственной добротности объемного волнового резонатора с погрешностью определения диэлектрической проницаемости материала	4	45
Крылов В. П. Исследование температурных и частотных зависимостей кварцевого стекла в СВЧ-диапазоне	5	41
Мельников М. М., Прыкина Ю. В., Вагапова Ю. Ж., Костев А. И. Анализ факторов, влияющих на определение степени отверждения эпоксидных покрытий нефтегазопроводных и насосно-компрессорных труб, методом дифференциальной сканирующей калориметрии	3	38
Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Попкова А. В., Коровин Е. Ю., Якушко Е. В., Бакиров М. Р. Исследование радиопоглощения металл-углеродных нанокompозитов (обзор)	1	35
Новиков В. Ф., Кулак С. М., Муратов К. Р., Проботюк В. В. Исследование магнитоупругого размагничивания локально намагниченной стали	9	41
Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Яркова А. В. Исследование смачиваемости угольной поверхности фильтрацией жидкости через пористый слой	5	28
Поляков О. П., Поляков П. А. Определение оптимальной формы постоянных магнитов заданного объема, при которой сила их магнитного сцепления максимальна	10	34
Потрахов Н. Н., Гук К. К., Бессонов В. Б. Контроль промышленных изделий методом микрофокусной рентгенографии	3	31
Сайпулаева Л. А., Мельникова Н. В., Гаджиалиев М. М., Тебеньков А. В., Бабушкин А. Н., Захвалинский В. С., Аль-Онаизан М. Х. А., Риль А. И. Исследование электрофизических и магнитных свойств дираковского 3D полуметалла Cd_{3As_2} с наногранулами $MnAs$	11	52
Салахова Р. К., Тихообразов А. Б., Смирнова Т. Б. Исследование поверхностных явлений в электролитах никелирования с использованием тензиометра К-100	2, ч. 1	39
Сергиенко А. А., Пушкин Д. Б., Конотопов П. А., Черемных А. Д. Определение показателей преломления материалов при моделировании многослойных зеркал	5	36
Староверова А. В., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н., Ферапонтов Н. Б. Определение погрешностей результатов измерений, получаемых методом оптической микрометрии	6	42
Филиппенко Н. Г. Автоматизированная система управления процесса термовакuumной пропитки и набухания герметизирующих эластомеров	8	47
Филиппенко Н. Г. Автоматизированный контроль термовакuumной пропитки и набухания маслобензостойких эластомеров	10	47
Фролов Д. О., Левин Д. М., Манохин С. С., Колобов Ю. Р. Исследование вязкоупругого перехода в жаропрочном поликристаллическом сплаве ВЖ171 системы $Ni-Co-Cr$	2, ч. 1	31
Черемных А. Д., Сергиенко А. А., Пушкин Д. Б. Настройка монолитного пьезоэлектрического фильтра на объемных акустических волнах методом ионно-лучевого травления	8	31
Чернигин М. А., Сорокина С. А., Воробьев Р. А. Исследование микроструктуры метастабильной аустенитной хромомарганцевой стали 14X15Г9НД методами оптической и электронной микроскопии	4	38
Щемеров И. В., Поляков А. Я., Лагов П. Б., Кобелева С. П., Кочкова А. И., Куланчиков Ю. О., Дорошкевич А. С., Кирилов В. Д. Влияние центров захвата, внесенных облучением протонами с энергией 1 МэВ, на время восстановления обратного тока в диодах Шоттки на основе Ga_2O_3	7	25
Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Оськин К. И., Степанова К. В., Шульга А. М. Исследование защитно-декоративных нанокompозитных анодных покрытий черного цвета на алюминиевом сплаве АМг5	7	34

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Komla J. A., Pluvinae G., Capelle J. Probability of failure of a pipe exposed to seismic displacement and internal pressure	3	70
Servetnik A. N. A Walker-based mean strain correction models for low-cycle fatigue life prediction	1	67
Stolyarov V. V. The electroplastic effect in coarse-grained and ultrafine-grained titanium	8	62
Абашев О. В., Смагин Е. И., Яшутин А. Г. Определение сдвиговых характеристик полимерных композиционных материалов	12	74
Анискович Е. В., Москвичев В. В., Черняев А. П. Оценка остаточного ресурса рабочих колес гидротурбин с эксплуатационной дефектностью	6	62
Бабаевский П. Г., Силицын А. Ю., Матюшевский Н. В., Попов А. Г., Мазур В. В., Свиридов А. Г. Определение межслойной трещиностойкости прошитых тонколистовых эпоксидных углекомпозитов методом расщепления клином (расклинивания)	1	56
Белоусов И. С., Беспалов В. А. Экспериментальное определение вязкости межслойного разрушения композитного материала	12	81
Быков П. А., Калашников И. Е., Кобелева Л. И., Катин И. В., Михеев Р. С. Режимы изнашивания композиционных материалов на основе баббита, полученных методом горячего прессования	11	89
Васильев А. П., Данилова С. Н., Охлопкова А. А., Дьяконов А. А., Оконешникова А. В., Макаров И. С. Износостойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с комбинированным наполнением	8	76
Гольцев В. Ю., Осинцев А. В., Плотников А. С., Польский В. И. Диаметральное сжатие коротких цилиндров с центральным отверстием как метод оценки сопротивления разрыву хрупких материалов	7	45

	№	стр.
Гриневи́ч Д. В., Гулина И. В., Яковлев Н. О., Дзандаров Д. В., Глаговский А. А., Ермакова Ю. В. Исследование влияния параметров усталостного нагружения на долговечность проушин диафрагм предкрылка самолета	6	76
Драчёв К. А., Казарбин А. В., Римлянд В. И. Исследование изменения механических и акустических свойств эпоксидных смол при большом времени полимеризации	4	63
Елеонский С. И., Зайцев М. Д., Матвиенко Ю. Г., Писарев В. С. Поля остаточных напряжений в окрестности свободных монтажных отверстий панели крыла самолета	11	71
Ерпалов А. В., Хорошевский К. А., Гадолина И. В. Актуальные проблемы создания цифровых двойников изделий машиностроения с точки зрения оценки долговечности	8	67
Зорин А. Е., Романцов А. С. Оценка охрупчивания конструкционных сталей методом микроиндентирования	9	64
Казанцев А. Г., Петров О. М., Соков Л. М. Влияние остаточных технологических напряжений на раскрытие и стабильность сквозных трещин в элементах трубопроводов	6	51
Казанцев А. Г., Скоробогатых В. Н., Погорелов Е. В., Пиминов В. А., Королев С. Ю. Определение температурной зависимости вязкости разрушения металла толстостенной обечайки с учетом его неоднородности	3	46
Кашапов О. С., Решетило Л. П., Наприенко С. А., Медведев П. Н. Влияние окисления на механические свойства и состояние поверхности жаропрочного титанового сплава BT41	2, ч. 1	63
Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Горячкина М. В., Поройков А. Ю., Жгут Д. А., Каримбеков М. А., Панькина А. А. Влияние масштабного фактора на модуль нормальной упругости стали, определяемый растяжением образцов	8	55
Махутов Н. А., Васильев И. Е., Чернов Д. В., Марченков А. Ю. Применение акустической эмиссии для оценки потери пластичности стальных изделий после ударного воздействия	11	60
Махутов Н. А., Гаденин М. М. Исследование обобщенных кривых статического и циклического деформирования, повреждения и разрушения	5	46
Орлов А. А., Сыпало К. И., Городниченко В. И., Баутин А. А. Применение нейросетевых технологий искусственного интеллекта для мониторинга нагрузок в силовых элементах авиационных конструкций	5	56
Панин С. В., Богданов А. А., Любу́тин П. С., Еремин А. В., Буслович Д. Г., Бяков А. В., Шилько И. С. Оптический метод оценки деградации свойств полимерных композитов, армированных углеродными волокнами, при циклическом нагружении	1	46
Плотников А. С., Завойчинская Э. Б. Об особенностях идентификации неоднородного поля остаточных напряжений на основе метода сверления отверстий и обработки данных цифровой спекл-интерферометрии	12	60
Подживотов Н. Ю. Влияние объема испытаний и количества участников на оценку квалификации при межлабораторных сличительных испытаниях	9	73
Покровский А. М., Матвиенко Ю. Г., Егранов М. П. Прогнозирование живучести пластины со сквозной трещиной с учетом двухосного стеснения деформаций по ее фронту	9	53
Полилов А. Н., Власов Д. Д., Татусь Н. А. Уточненный метод оценки модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу образцов из полимерных композитов	3	57
Попов А. Г., Матюшевский Н. В., Лисаченко Н. Г. Анализ эффективности современных методов испытаний при сдвиге в плоскости листа образцов из высокопрочных углепластиков	2, ч. 1	50
Семькин В. Н., Проценко В. Н., Бесёко А. В., Свиридов Д. А. Траектории главных напряжений после пластической деформации	2, ч. 1	76
Соловьев Р. И., Сафин А. Р., Балькаев Д. А., Батраков В. В., Амирова Л. М. Определение формообразующего поведения термопластичных композиционных материалов для моделирования термоформования	7	61
Тушци́н М. А., Тришкина И. А., Сторожева Е. И. К вопросу о причинах преждевременного разрушения пружин предохранительных клапанов на установках первичной переработки нефти	7	51
Хливиненко Л. В., Елисеев В. В., Гольцев А. М. Нейросетевая аппроксимация кривых деформирования при одноосном растяжении образцов из стали и силумина	4	71
Худякова А. Д., Серветник А. Н., Волков М. Е., Полянский С. Б. Циклическое поведение жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП и ЭИ698ВД при жестком нагружении	4	50
Цветков Ю. Н., Фиа́ктистов Я. О. Определение продолжительности инкубационного периода полимеров при кавитационном изнашивании методом профилометрии	5	64
<i>К 85-летию Института машиноведения Российской академии наук</i>		
Махутов Н. А. Развитие технической диагностики в академических и отраслевых лабораториях	10	52
Махутов Н. А., Гаденин М. М., Юдина О. Н. Анализ циклической прочности технических систем при сложных режимах эксплуатационного нагружения	10	55
Петрова И. М., Марченко Е. А., Хрущов М. М., Буяновский И. А. Структурные и функциональные закономерности накопления повреждений и разрушения металлов при динамическом нагружении и износе	10	74
Полилов А. Н., Власов Д. Д., Татусь Н. А. Уточненный критерий расслоения при изгибе композитной балки	10	63

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Golovina N. Ya. The stress-strain curve model in the form of an extremal of a non-integrable linear variation form	3	80
--	---	----

	№	стр.
Голованов О. А., Тырсин А. Н. Регрессионный анализ данных на основе метода наименьших модулей в динамических задачах оценивания	5	71
Захарченко В. Д., Михеев Р. С., Калашников И. Е. Применение математических методов для исследования температурно-временных условий процесса фрикционной наплавки при изготовлении функционально-организованных сталеалюминиевых композиций	9	82
Колесников Е. Ю. Неопределенность: качественный и количественный аспекты	7	78
Орлов А. И. О требованиях к статистическим методам анализа данных (обобщающая статья)	11	98
Орлов А. И. Обобщенная аддитивно-мультипликативная модель оценки рисков на основе нечетких и интервальных исходных данных	1	74
Сафин Ш. И., Толчеев В. О. Процедура проверки однородности выборок текстовых документов на основе непараметрических критериев	7	71

К 60-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Бухбиндер Г. Л., Каримова Т. А., Качин С. В. Аттестация стандартных образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием градуировки по отношениям концентраций	2, ч. II	43
Валиахметова Е. Н., Соседкова О. С., Хузагалеева Р. К., Колпакова Е. К. Цифровизация. Будни аккредитованного лица	2, ч. II	81
Голубкова Е. В., Комина И. Г., Чиканцева Е. И. Валидация и верификация методик измерений: мнения и взгляды	2, ч. II	77
Игнатенко Т. И., Третьякова М. В., Лащеннова Е. А., Трофимова А. Г. Разработка комплекта стандартных образцов ИСО УГ141 – ИСО УГ146 для градуировки эмиссионных и рентгеновских спектрометров	2, ч. II	53
Колпакова Е. К., Хузагалеева Р. К., Степановских В. В. Планирование межлабораторного эксперимента при производстве стандартных образцов ЗАО «ИСО» и статистическая обработка полученных результатов	2, ч. II	28
Марочкина В. В., Буева Е. И., Кулагина Е. С. Сравнительный анализ методик определения хрома, ванадия, меди, никеля, марганца в сталях и чугунах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени	2, ч. II	57
Сприкут Р. В., Мазнический А. Н. Изготовление специальных сталей для стандартных образцов в условиях ООО «Ласмет»	2, ч. II	39
Степановских В. В. Институту стандартных образцов — шестьдесят лет! Российские стандартные образцы: история в лицах	2, ч. II	5
Степановских В. В., Хузагалеева Р. К., Колпакова Е. К. Метрологическая прослеживаемость матричных стандартных образцов	2, ч. II	21
Третьякова М. В., Лащеннова Е. А., Кочергина Е. В. Расширение и оптимизация номенклатуры стандартных образцов для спектрального анализа чугуна	2, ч. II	49
Шалыгина Л. В., Попкова Г. Н. Определение тантала в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	2, ч. II	65
Щукина М. Ю., Козьмин В. А., Бодров В. В., Чеснокова К. В. Исследование стабильности стандартных образцов металлургических материалов	2, ч. II	33
Эндеберя Т. С., Ахметова Е. А., Щукина М. Ю., Бодров В. В. Разработка стандартных образцов материалов на основе титана	2, ч. II	70

ЮБИЛЕЙ

Владимир Викторович Москвичев (к 70-летию со дня рождения)	10	83
---	----	----

ИН-5101А

Прибор для измерения механических напряжений



Разработчик и изготовитель ООО «ИНКОТЕС»

ТУ 4363-006-10682495-2005

Сертификат об утверждении типа средств измерений № 87772-22

Взрывозащищённое исполнение 2ExnAII BT6GcX

Прибор ИН-5101А реализует технологию измерения, основанную на использовании эффекта акустоупругости, которая позволяет выполнять измерения значений мембранных механических напряжений в области упругих деформаций с требуемой для практических целей точностью.

Метрологические характеристики

Отличительной особенностью прибора ИН-5101А являются его метрологические характеристики, устанавливающие пределы и погрешности измерений непосредственно измеряемых значений механических напряжений:

диапазон измерения (стали, металлы) - плюс/минус 600 МПа;

диапазон допускаемой систематической составляющей погрешности измерений в диапазоне до 120 МПа включительно - плюс/минус 6 МПа; - в диапазоне выше 120 МПа до 600 МПа - плюс/минус 5% от действующего значения напряжения;

предел СКО случайной составляющей погрешности измерений – 4 МПа.

Основным назначением прибора ИН-5101А является его использование в задачах контроля соответствия напряженного состояния трубопроводов нормам прочности с учетом фактических значений монтажных напряжений, обусловленных реакцией опорной системы, и фактических значений остаточных сварочных напряжений.

Для решения этой задачи разработаны и аттестованы методики измерений, приведенные на сайте www.encotes.ru)



ООО «ИНКОТЕС»

Приборы неразрушающего контроля

www.encotes.ru

info@encotes.ru

