

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 6

Том 90

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается подписка на второе полугодие 2024 года!

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

Цены журнала на второе полугодие на 2024 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр, руб.	Цена подписки на второе полугодие, руб.
Бумажная версия журнала	15 500	90 000
Электронная версия журнала (pdf)	14 000	84 000
Электронная версия статьи	1 500	—

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 1999 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

№ 6

2024

Том 90

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», 2024
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 18.06.2024
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

- Щемелев И. С., Зиновьев Н. А., Иванов А. В., Ферапонтов Н. Б.,
Михеев И. В., Гагарин А. Н. Сенсорный гранулированный материал
на основе импрегнированного композита «сшитый поливиниловый
спирт – магнетит» для определения углеводов методом оптической
микрометрии 5
- Темердашев З. А., Рядно Э. Г., Васильева Л. В., Абакумов А. Г.,
Васильев А. М. Некоторые особенности определения железа в пыле-
выбросах газоочистки электрометаллургического производства . . . 15
- Фомина А. А., Демина А. Ю., Андреева Н. А., Пенкина Т. Н., Пет-
ракова Н. В., Филатова Д. Г. Определение лития и кальция в новых
материалах для остеопластики на основе гидроксипапитов методом
эмиссионной фотометрии пламени 23
- Арасланкин С. В., Щанкин М. В., Головина Е. Н., Нипрук О. В.,
Губина А. А. Оценка степени пиродекстринизации крахмала методом
бинарной цифровой цветометрии 27

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Ефремов Д. В., Уваров С. В., Дежкунов Н. В., Наймарк О. Б.
Исследование стадийности развития кавитации в каналах по данным
измерений гидро- и сонолюминесценции 36
- Калашников И. Е., Михеев Р. С., Кобелева Л. И., Быков П. А.,
Катин И. В., Овчинникова О. А. Исследование структуры присадоч-
ной композиционной проволоки для наплавки износостойких слоев . . 42
- Малехонова Н. В., Сметанина К. Е., Комков М. А., Ланцев Е. А.,
Мурашов А. А. Рентгенодифракционное исследование порошковых
композиций W + (Ni, Fe, Co) 51

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Елеонский С. И., Зайцев М. Д., Матвиенко Ю. Г., Писарев В. С.
Поля остаточных напряжений в окрестности заполненных монтажных
отверстий панели крыла самолета 59
- Грязнов М. Ю., Шотин С. В., Чувильдеев В. Н., Семеньчева А. В.
Влияние состояния поверхности на усталостные характеристики тита-
нового сплава Ti – 6Al – 4V, полученного по технологии послойного ла-
зерного сплавления 76
- Шиверский А. В., Кухарский А. В., Абаймов С. Г. Механические
свойства асфальтобетона с битумом, модифицированным гиперразвет-
вленным полимером 84

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 Римского университета, Италия,
Рим

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

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

КОТЮСОВ 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

ПЛЮИНАЖ 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

№ 6

2024
VOL. 90

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, 2024

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

Approved for printing 18.06.2024

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

- Shchemelev I. S., Zinov'ev N. A., Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Mikheev I. V., Gagarin A. N.** A sensory granular material based on impregnated composite "cross-linked polyvinyl alcohol – magnetite" for the determination of carbohydrates by optical micrometry 5
- Temerdashev Z. A., Ryadno E. G., Vasileva L. V., Abakumov A. G., Vasilev A. M.** Features of the iron determination in dust emissions of gas purification of electrometallurgical production 15
- Fomina A. A., Demina A. Yu., Andreeva N. A., Penkina T. N., Petrakova N. V., Filatova D. G.** Quantification of lithium and calcium in novel hydroxyapatite-based materials for osteoplasty using flame photometry 23
- Araslankin S. V., Shchankin M. V., Golovina E. N., Nipruk O. V., Gubina A. A.** Evaluation of the degree of starch pyrodextrinization by binary digital image colorimetry 27

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Efremov D. V., Uvarov S. V., Dezhkunov N. V., Naimark O. B.** Study of the stages of cavitation development in channels based on hydro- and sonoluminescence measurements 36
- Kalashnikov I. E., Mikheev R. S., Kobeleva L. I., Bykov P. A., Katin I. V., Ovchinnikova O. A.** Study of the structure of filler composite wire for surfacing wear-resistant layers 42
- Malekhonova N. V., Smetanina K. E., Komkov M. A., Lantsev E. A., Murashov A. A.** X-ray diffraction study of W + (Ni, Fe, Co) powder compositions 51

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Eleonsky S. I., Zaitsev M. D., Matvienko Yu. G., Pisarev V. S.** Fields of residual stresses near filled assemblage holes of the aircraft wing panel 59
- Gryaznov M. Yu., Shotin S. V., Chuvildeev V. N., Semenycheva A. V.** Effect of surface condition on the fatigue characteristics of Ti – 6Al – 4V titanium alloy produced by selective laser melting 76
- Shiverskii A. V., Kukharskii A. V., Abaimov S. G.** Experimental study of the mechanical properties of an asphalt concrete with a binder modified with a hyperbranched polymer 84

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., University of Rome, Rome, Italy

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

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/10.26896/1028-6861-2024-90-6-5-14>**СЕНСОРНЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ
ИМПРЕГНИРОВАННОГО КОМПОЗИТА «СПИТЫЙ
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – МАГНЕТИТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОВ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ**

© Иван Сергеевич Щемелев^{1*}, Николай Андреевич Зиновьев¹,
Александр Вадимович Иванов^{1,2}, Николай Борисович Ферапонтов¹,
Иван Владимирович Михеев¹, Александр Николаевич Гагарин³

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: shchemelev_93@mail.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19, стр. 1.

*Статья поступила 14 марта 2024 г. Поступила после доработки 25 марта 2024 г.
Принята к публикации 25 апреля 2024 г.*

Рассмотрены получение композитного материала «спитый поливиниловый спирт – магнетит», импрегнированного раствором тетрабората натрия, и его применение в качестве чувствительного элемента для определения углеводов в водных растворах методом оптической микрометрии. Методом ИК-спектроскопии подтверждена химическая структура исследуемого полимера. С помощью кривых намагничивания рассчитано содержание частиц Fe_3O_4 в гранулах поливинилового спирта (ПВС). Показано, что при pH среды 6,8 внедрение магнетита в гранулы сужает диапазон определяемых содержаний углеводов и снижает чувствительность матрицы ПВС к ним; однако при pH 8,6 наличие частиц Fe_3O_4 в гранулах не увеличивает предел обнаружения глюкозы и фруктозы (7,9 ммоль/дм³), но позволяет снизить относительные стандартные отклонения их определения до 3 % масс. Сенсорные гранулы с оптимальным содержанием магнетита (1,54 %) апробированы при определении методом оптической микрометрии суммарного содержания углеводов в образцах натуральных сиропов с высоким содержанием фруктозы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, указанными производителями сиропов.

Ключевые слова: композитные чувствительные материалы; поливиниловый спирт; магнетит; метод оптической микрометрии; определение углеводов.

**A SENSORY GRANULAR MATERIAL BASED ON IMPREGNATED COMPOSITE
“CROSS-LINKED POLYVINYL ALCOHOL – MAGNETITE” FOR THE DETERMINATION
OF CARBOHYDRATES BY OPTICAL MICROMETRY**

© Ivan S. Shchemelev,^{1*} Nikolay A. Zinov'ev,¹ Alexander V. Ivanov,^{1,2}
Nikolay B. Ferapontov,¹ Ivan V. Mikheev,¹ Alexander N. Gagarin³

¹ Lomonosov Moscow State University, 1 bld. 3, Leninskiye gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: shchemelev_93@mail.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, 31, Leninskii prosp., Moscow, 119991, Russia.

³ Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, 19/1, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia.

Received March 14, 2024. Revised March 25, 2024. Accepted April 25, 2024.

Synthesis and application of a composite material “cross-linked polyvinyl alcohol (PVA) – magnetite” as a sensitive element for the determination of carbohydrates by optical micrometry has been studied. The chemical structure was confirmed by IR-spectroscopy. The content of Fe_3O_4 in PVA granules was calculated using magnetization curves. It is shown that the introduction of Fe_3O_4 particles into PVA granules at pH value of buffer solution 6.8 significantly narrows the range of carbohydrate concentrations to be determined and reduces the sensitivity of PVA to them. However, at pH 8.6 the presence of Fe_3O_4 particles in granules does not affect the metrological characteristics of the glucose and fructose determination (their

detection limit equals 7.9 mmol/dm³) but reduces the relative standard deviation of their determination to 3 wt.%. Sensory granules with optimal magnetite content (1.54%) were tested in the determination of total content of glucose and fructose in natural syrups with a high level of fructose by optical micrometry. The results obtained match the accepted reference values specified by the syrup manufacturers.

Keywords: composite sensitive materials; polyvinyl alcohol; magnetite; optical micrometry; carbohydrates determination.

Введение

Неотъемлемой частью современной аналитической химии является применение в качестве чувствительных матриц гибридных материалов, которые состоят из химически различных компонентов (чаще — органических и неорганических), формирующих определенную пространственную структуру. Свойства таких материалов определяются свойствами их компонентов по отдельности и суммарно. Частным случаем гибридных материалов являются композиты состава «полимер – металл» или «полимер – оксид металла». В течение последних десятилетий они привлекают внимание многих исследователей, поскольку позволяют повысить чувствительность и селективность при определении аналитов, входящих в состав реальных объектов [1].

Композиты, а также наноструктурированные материалы состава «полимер – металл/оксид металла», в которых размер неорганических частиц составляет от 1 до 100 нм, недавно начали использовать в качестве неподвижных фаз в хроматографических методах анализа. Так, неподвижные фазы на основе металлоорганических каркасов [2, 3], наночастиц золота [4, 5] используют для хроматографического разделения оптических изомеров. Предложены композитные сорбенты для твердофазной экстракции ионов металлов [6–8], пестицидов и инсектицидов [9–11], лекарственных веществ [12] и различных токсинов [13, 14], обладающие более высокой селективностью по отношению к целевым компонентам по сравнению с традиционными синтетическими и природными полимерами. Кроме того, композитные материалы могут служить основой для создания различных химических сенсоров, отклик которых может иметь как электрохимическую [15–19], так и оптическую [20, 21] природу, в частности, голографических сенсорных пленок и фотонных кристаллов [22–24], откликом которых является сдвиг их брэгговской дифракции при изменении степени набухания чувствительного полимера и, соответственно, изменение эффективного показателя преломления пленки.

Особый интерес представляют композиты состава «сшитый полимер – магнетит». Получение частиц Fe₃O₄ не требует применения дорогостоящих реактивов. Внедренные в полимерный каркас частицы Fe₃O₄ придают материалам магнит-

ные свойства, что упрощает отделение сорбента от маточного раствора в случае статической сорбции. В аналитических целях такие композиты нашли применение в качестве сорбентов для предварительного разделения и концентрирования определяемых веществ [25, 26]. Были разработаны сорбенты для извлечения с последующим определением наркотических и лекарственных веществ [27–29], ионов тяжелых металлов [30–32], метаболитов нитрофурана [33, 34] и пр.

Другим перспективным направлением применения материалов состава «полимер – магнетит» является их использование в качестве чувствительных элементов в методе оптической микрометрии, где аналитическим сигналом служит изменение степени их набухания в растворе в зависимости от его состава [35–37]. Благодаря внедренным в гранулу частицам магнетита можно существенно повысить контраст гранулы и фона, а также надежно зафиксировать ее магнитным полем в измерительной ячейке, что существенно улучшает удобство и повышает точность измерений [38]. Наиболее подробно в методе оптической микрометрии был исследован композитный материал состава «сшитый поливиниловый спирт (ПВС) – магнетит», предложенный в качестве сенсорной матрицы для анализа растворов электролитов [38], а также определения органических кислот и углеводов [39]. При этом введение магнетита не меняет свойств ПВС, сохраняя основной недостаток немодифицированного полимера — невысокую чувствительность и селективность.

Чувствительность ПВС к углеводам может быть повышена путем импрегнирования гранул сшитого ПВС раствором тетрабората натрия. В работе [40] показано, что так можно увеличить чувствительность определения глюкозы в 30 раз. На примере определения состава образцов натурального меда методом оптической микрометрии показано [41], что для импрегнированного ПВС относительное стандартное отклонение определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы не превышало 6 %, а полученные массовые доли углеводов хорошо согласуются результатами иодометрического титрования.

Цель настоящей работы — изучение влияния частиц магнетита, внедренных в гранулу из сшитого ПВС, импрегнированного тетраборатом натрия, на степень набухания гранул в растворах

углеводов и возможности применения такого композитного материала для анализа реальных объектов (образцов сиропов, подсластителей и других кондитерских изделий).

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. В работе использовали следующие реактивы: поливиниловый спирт гидролизированный, NaOH чда, эпихлоргидрин (Sigma-Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ч, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ чда, аммиак чда, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ чда, NaCl хч, KCl хч, Na_2HPO_4 ч, KH_2PO_4 ч.

Синтез сферических полимерных гранул сшитого ПВС. Сферические полимерные гранулы из сшитого ПВС получали по модифицированной методике, предложенной в работах [42, 43]. Синтез гранул проводили в два этапа.

На первом этапе готовили сильнощелочной раствор поливинилового спирта. Это необходимо для депротонирования гидроксильных групп в целях их активации как нуклеофильных центров. Навеску ПВС массой 20 г заливали 100 см³ дистиллированной воды, нагревали до температуры 90 – 100 °С, добиваясь полного растворения полимера и удаления пузырьков воздуха. Затем полученный раствор переносили в стакан вместимостью 800 см³, погруженный в термостат при температуре 70 ± 1 °С и снабженный четырехлопастной мешалкой с верхним приводом, при непрерывном перемешивании приливали 20 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 10 г в 20 см³ воды в течение 30 мин. Скорость подщелачивания была выбрана такой, чтобы избежать осмоления полимера.

На втором этапе проводили сшивку эпихлоргидрином в эмульсии. Скорость вращения мешалки увеличивали до 850 мин⁻¹, приливали 20 см³ эпихлоргидрина и через минуту вносили 300 см³ машинного масла И-40А. Систему оставляли при непрерывном перемешивании с такой же скоростью и при той же температуре в течение 3 ч. Полученные таким образом гранулы переносили в воду, а затем отмывали от остатков масла последовательно петролейным эфиром, изопропиловым спиртом и дистиллированной водой. Гранулы хранили в бьюксе с дистиллированной водой.

Получение композитных сенсорных гранул на основе сшитого ПВС. Для получения сферических композитов «полимер – магнетит» была сконструирована установка, представленная на рис. 1. Основой конструкции установки служит эксикатор, в крышку которого вмонтирован стандартный вентилятор 1 с габаритами 80 × 80 × 15 мм, скоростью вращения лопастей 2600 мин⁻¹ и рассеиваемой мощностью 2,64 Вт. На дне эксикатора установлена чашка Петри с

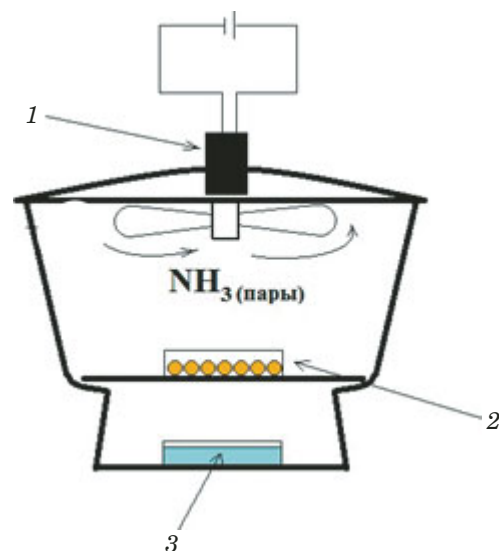


Рис. 1. Схема установки для формирования частиц магнетита в гранулах ПВС (см. обозначения в тексте)

Fig. 1. A device for the formation of magnetite particles in PVA granules (see the designation in the text)

20 %-ным раствором аммиака 3, который, испаряясь, равномерно распределяется по всему объему эксикатора. Перед началом эксперимента необходимо в течение 1 ч выдержать раствор аммиака в эксикаторе при включенном вентиляторе для установления равновесного давления паров аммиака в сосуде.

Полученные сферические полимерные гранулы, отмытые от масла и остатков реагентов, помещали в бьюкс, заливали 100 см³ раствора смеси солей железа (III) и железа (II), взятых в молярном соотношении 2:1, и интенсивно перемешивали с помощью шейкера в течение часа, после чего гранулы отделяли от раствора путем декантации, переносили в чашку Петри 2, по дну которой их распределяли тонким слоем, а оставшийся раствор аккуратно отбирали с помощью медицинского шприца объемом 5 мл. Чашку с прекурсором помещали в эксикатор установки, на дно которого ставили чашку Петри 3 с концентрированным раствором аммиака, включали вентилятор и выдерживали в течение суток.

Гранулы через сутки извлекали из эксикатора, переносили в пробирку, многократно промывали дистиллированной водой, а затем (при необходимости) перемешивали с помощью шейкера в конической колбе с дистиллированной водой для удаления с поверхности гранул частиц оксидов железа и использовали для дальнейших экспериментов.

Приготовление фоновых растворов. В химический стакан вместимостью 1000 см³ помещали 16,0 г NaCl, 0,4 г KCl, 7,27 г Na_2HPO_4 , 0,49 г KH_2PO_4 и необходимое количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Соли растворяли в воде при на-

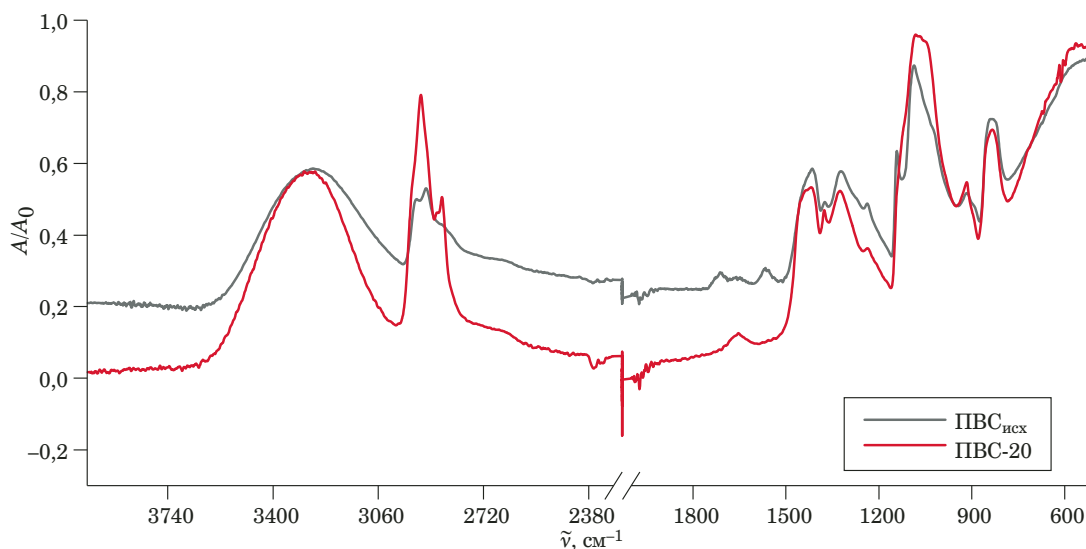


Рис. 2. ИК-спектры исходного и сшитого ПВС (пояснения в тексте)

Fig. 2. IR spectra of initial and cross-linked PVA (explanations in the text)

гревании на водяной бане, затем охлаждали до комнатной температуры и доводили до требуемого значения pH добавлением концентрированных растворов HCl или NaOH, контролируя кислотность с помощью pH-метра. Затем полученный раствор количественно переносили в мерную колбу объемом 2000,0 мл, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные таким образом фоновые растворы использовали для приготовления растворов, содержащих глюкозу, фруктозу или сахарозу.

Проведение измерений. Гранулы ПВС (от 5 до 12 шт.), предварительно приведенные в состояние равновесия с водой или фоновым раствором, перемещали в ячейки 48-луночного планшета для биохимических исследований, заливали тем же растворителем/фоновым раствором и накрывали покровным стеклом. Гранулы фотографировали с помощью цифровой видеокамеры Selectron, помещенной в оптический микроскоп, снабженный объективом с увеличением 3,7, и по полученным цифровым фотоизображениям измеряли исходный объем гранулы V_0 . После этого медицинским шприцем с мягким наконечником с внутренним диаметром 0,34 мм отбирали воду или фоновый раствор, затем заливали в ячейки исследуемый раствор, содержащий углевод, накрывали ячейки покровным стеклом и оставляли гранулы до установления равновесия (40–50 мин). По истечении указанного времени гранулы снова фотографировали и измеряли объем гранул, пришедших в равновесие с исследуемыми растворами — V . Для полученных соотношений V/V_0 для каждого раствора находили среднее значение и доверительный интервал. Затем получали зависимости сигнала от концентрации

или pH исследуемого раствора. Для фиксации гранулы в измерительной ячейке достаточно применения магнита с силой сцепления около 200 г. При измерениях не наблюдали деформации сферических гранул, помимо равномерного изменения объема.

ИК-спектры исследуемого полимера, высушенного до воздушно-сухого состояния, регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex 70 (Bruker Optik GmbH), снабженного системой продувки образцов ультрасухим воздухом и приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) GladiATR (Pike Technologies) с алмазным кристаллом.

Магнитный момент композитных гранул, высушенных в эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы, измеряли на весах Фарадея (изготовлены в Институте химии твердого тела УрО РАН) в магнитных полях с максимальной напряженностью 18 кЭ при комнатной температуре. Точность измерения магнитного момента составляла 3 %, точность определения приложенного магнитного поля — ± 100 Э.

Обсуждение результатов

Изучение свойств композитных гранул. Наличие сшивки в гранулах ПВС подтверждено ИК-спектрами нарушенного полного внутреннего отражения образцов исходного и сшитого ПВС (рис. 2). На всех приведенных спектрах присутствует широкая полоса в диапазоне 3300–3200 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям OH-групп в полимерах, связанных между собой водородными связями. Наблюдаемые полосы при 1370 и 1100 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям OH-групп и валентным ко-



Рис. 3. Фотоизображения гранул, полученные при импрегнировании ПВС солями железа (III) и (II) с концентрациями (моль/дм³): а — 0,02 и 0,01 соответственно; б — 0,05 и 0,025; в — 0,10 и 0,05

Fig. 3. Captured images of granules obtained during PVA impregnation with Fe (III) and Fe (II) salt solutions of different concentrations (mol/dm³): a — 0.02 and 0.01, respectively; b — 0.05 and 0.025; c — 0.10 and 0.05

лебаниям связей С–О соответственно [44, с. 137]. Интенсивная полоса при 2900 см^{–1} соответствует валентным колебаниям С–Н связей в метиленовых мостиках, деформационным же колебаниям этих групп соответствуют полосы при 1410, 1310, 981 и 830 см^{–1} [45].

Примененный способ синтеза магнетита в гранулах сшитого ПВС основан на методике, описанной в работе [39]. Частицы магнетита получали методом осаждения из раствора солей железа (II) и железа (III) под действием паров аммиака. Основная проблема при этом заключается в том, что гранулы одной партии могут содержать разное количество магнетита. Перемешивание паров аммиака с помощью вентилятора дает возможность их равномерного распределения по всему объему эксикатора. Преимущество такого способа осаждения заключается в более узком распределении образующихся частиц по размеру в связи с равномерным заполнением реактора парами аммиака [46, 47].

При осаждении магнетита в суспензии гранул ПВС в водном растворе солей железа часть магнетита откладывается на поверхности гранул, искажая их сферическую форму и затрудняя оптические измерения их размеров. Для минимизации этого эффекта перед осаждением магнетита гранулы ПВС извлекали из маточного раствора. Время выдерживания гранул в парах аммиака сократили до суток. Фотоизображения полученных таким образом гранул приведены на рис. 3.

Выбор концентраций солей железа для импрегнирования гранул был обусловлен необходимой контрастностью препаратов при фотографировании и вместе с тем — достаточной прозрачностью при отборе бездефектных образцов гранул (не имеющих пузырей воздуха, микротрещин, неровностей контура). Слишком высокая концентрация магнетита также снижает осмотическую устойчивость гранул (твердые частицы магнетита при длительном и неоднократном на-

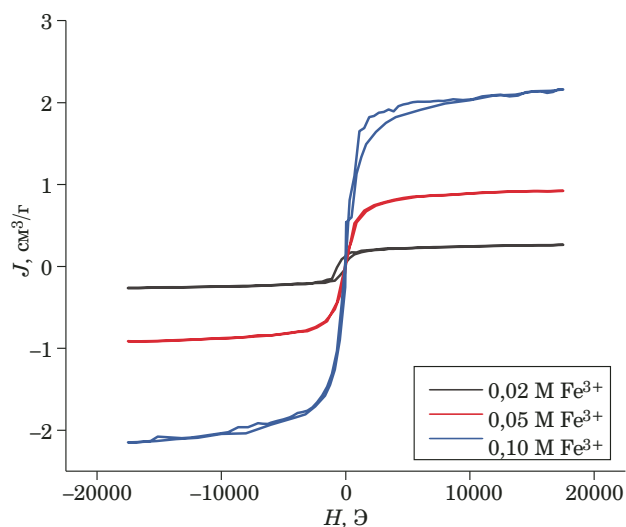


Рис. 4. Кривые намагниченности композитных гранул состава «сшитый ПВС – магнетит» с разным содержанием частиц Fe₃O₄

Fig. 4. Magnetization curves of composite granules “cross-linked PVA – magnetite” with different content of Fe₃O₄ particles

бухании/сжатии гранул могут привести к разрыву полимера).

Количество магнетита в полученных композитных гранулах оценивали по кривым их намагниченности. Для этого гранулы предварительно высушивали в эксикаторе над P₂O₅ до постоянной массы, измельчали и получали зависимости магнитной индукции от напряженности поля на весах Фарадея. Полученные кривые намагниченности представлены на рис. 4. Видно, что на полученных кривых практически не наблюдается выраженной петли гистерезиса. Это связано с низкой коэрцитивной силой исследуемых образцов вследствие большой доли полимера в них. Однако при этом сохраняется характерная для ферромагнетиков пропорциональность намагниченности насыщения для образцов от исходной концентрации солей и количества магнитных частиц в гранулах.

Массовую долю магнетита в гранулах определяли по величине намагниченности насыщения, сравнивая ее с кривой намагниченности чистого магнетита, полученного отдельно. Высокая сте-

Таблица 1. Содержание магнетита в композитных гранулах «ПВС-20 – магнетит»

Table 1. Magnetite content in granules of “cross-linked PVA – magnetite” composite

Номер образца	$C_{\text{Fe(III)}}$, моль/дм ³	$C_{\text{Fe(II)}}$, моль/дм ³	$X_{\text{магнетита}}$, % масс.
1	0,02	0,01	0,44
2	0,05	0,025	1,54
3	0,10	0,05	3,63

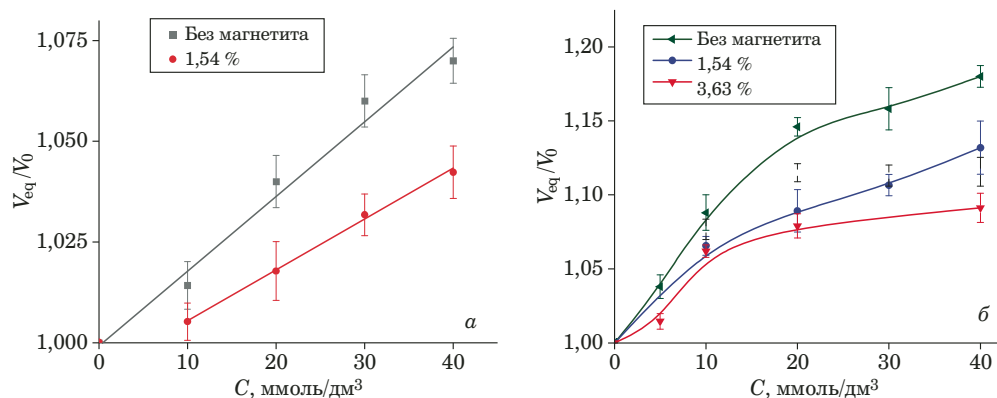


Рис. 5. Концентрационные зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах глюкозы (а) и фруктозы (б) с разным содержанием магнетита ($\text{pH} = 6,8$, $C_{\text{буф}} = 0,05$ моль/дм³)

Fig. 5. Concentration dependences of the swelling degree of impregnated PVA granules with different content of magnetite in glucose (a) and fructose (b) solutions ($\text{pH} = 6,8$, $C_{\text{буф}} = 0,05$ mol/liter)

пень чистоты данного эталона (99,99 %) подтверждена методом рентгенофазового анализа. Полученные данные приведены в табл. 1. Видно, что чем выше концентрация солей железа в маточном растворе, тем выше концентрация частиц магнетита в гранулах, что также подтверждается различием в их окраске (см. рис. 3). Кроме того, данная зависимость является линейной и описывается уравнением: $X = 40,07c - 0,4$ с коэффициентом корреляции выше 0,99.

Ранее [40] было продемонстрировано, что импрегнирование геля ПВС раствором тетрабората натрия повышает в 30 раз чувствительность определения глюкозы и фруктозы как моносахаридов, имеющих в структуре гидроксильные и карбонильные группы. Такое повышение чувствительности связано с селективным лигандообменным процессом, приводящим к десорбции бора с ПВС и, как следствие, к значительному изменению степени набухания геля. Однако все эксперименты были проведены исключительно с гранулами из немодифицированного частицами Fe_3O_4 полимера. Авторами работы [38] было показано, что внедрение магнетита в гранулы сшитого ПВС не влияет на степень набухания полимера в растворах электролитов. Однако с усложнением систем, например, при использовании сложных по составу буферных растворов, возможны химические взаимодействия компонентов буферного раствора с частицами Fe_3O_4 , что может повлиять на степень набухания чувствительного полимера и значение аналитического сигнала.

В связи с этим в настоящей работе было изучено влияние количества внедренного магнетита на степень набухания импрегнированного ПВС в растворах углеводов. Все измерения проводили при значениях pH фоновых растворов 6,8 и 8,6,

отвечающих максимальному и минимальному значению величины V/V_0 соответственно [41].

Влияние количества внедренного магнетита на концентрационные зависимости величины V/V_0 в слабокислой среде. При значении pH 6,8 чувствительность импрегнированного ПВС к глюкозе и фруктозе различна: изменение степени набухания ПВС в присутствии фруктозы заметно выше, поскольку комплекс бора с фруктозой устойчивее, чем с глюкозой [48]. При этом вследствие лигандообменного процесса разрушаются поперечные боратные шивки, что и приводит к увеличению объема геля ПВС. Данная разница делает возможным раздельное определение фруктозы и глюкозы при наличии соответствующего математического аппарата.

На рис. 5 приведены зависимости относительного объема гранул импрегнированного ПВС от концентрации растворов глюкозы и фруктозы при значении pH 6,8. Как видно, во всех приведенных случаях внедрение магнетита сужает диапазон определяемых концентраций и понижает чувствительность. Наиболее ярко это проявляется в случае глюкозы, где внедрение даже малого количества частиц Fe_3O_4 практически вдвое снижает тангенс угла наклона градуировочной зависимости (с $2,6 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ дм³/ммоль). В случае же растворов фруктозы зависимость становится более нелинейной.

Полученные зависимости могут быть объяснены тем, что объем гранул при перемещении их из воды в фоновый раствор уменьшается практически вдвое, а концентрация частиц магнетита в объеме, соответственно, вдвое увеличивается. Это приводит, с одной стороны, к ослаблению электростатического отталкивания борсодержащих хелатоэфирных групп, расположенных друг напротив друга, а с другой стороны, возможна хемосорбция бора магнетитом с образованием на

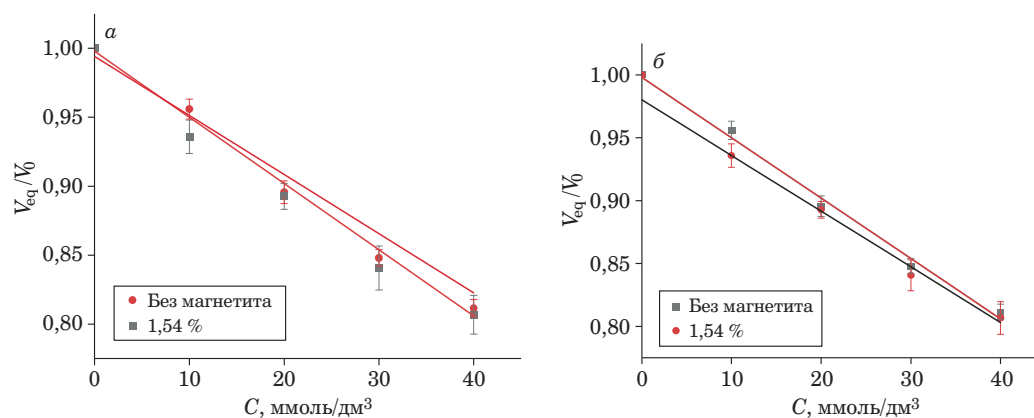


Рис. 6. Концентрационные зависимости степени набухания гранул импрегнированного ПВС в растворах глюкозы (а) и фруктозы (б) с разным содержанием магнетита (рН = 8,6, $C_{\text{буф}} = 0,05$ моль/дм³)

Fig. 6. Concentration dependences of the swelling degree of impregnated PVA granules with different content of magnetite in glucose (a) and fructose (b) solutions (pH = 8.6, $C_{\text{buff}} = 0.05$ mol/liter)

поверхности последнего групп $(-\text{O})_2\text{B}(-\text{O})_2$, и частицы Fe_3O_4 становятся дополнительным связующим мостиком между полимерными цепями. Этим же можно объяснить и уменьшение степени линейности концентрационных зависимостей аналитического сигнала для растворов фруктозы. Таким образом, из-за сильного влияния магнетита, а также узости диапазона определяемых содержаний гранулы с магнетитом не следует использовать в аналитических целях при значении рН 6,8.

Влияние количества внедренного магнетита на концентрационные зависимости величины V/V_0 в щелочной среде. При значении рН 8,6, способствующем образованию эфирных хелатов «ПВС – бор» состава 1:1 глюкоза и фруктоза статистически между собой неразличимы по набуханию ПВС. В этой области методом оптической микрометрии возможно определить суммарное содержание так называемых «восстанавливающих» (содержащих альдегидную или кетонную группу) моносахаридов в образцах натурального меда. Предел обнаружения глюкозы и фруктозы составляет 7,9 ммоль/дм³ [40]. Сахароза — дисахарид — в этих условиях не дает аналитического отклика.

Как видно из представленных на рис. 6 зависимостей степени набухания гранул от концентрации углеводов, магнетит не снижает чувствительность полимера. В этом случае при перемещении гранул из воды в фоновый раствор их объем меняется слабо, а значит, незначительно меняется и концентрация частиц магнетита. Кроме того, в данных условиях сильно уменьшается доля хелатов состава 1:1 при попадании углеводов в раствор, следовательно, экранирования заряда полярных групп импрегнированного полимера частицами магнетита не происходит.

Пределы обнаружения глюкозы и фруктозы, соответственно, не меняются.

Статистическая обработка полученных зависимостей показала, что, как и в случае с немодифицированными магнетитом гранулами ПВС, глюкоза и фруктоза между собой статистически неразличимы. Это дает возможность применения композитных гранул в области рН 8,5 – 10,5 для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы.

С точки зрения механической прочности и возможности практического использования композитных гранул оптимальное значение массовой доли магнетита в высушенных гранулах составляет 1,54 %. С одной стороны, гранулы с таким содержанием магнетита достаточно темные для их обнаружения невооруженным глазом, с другой стороны, они еще достаточно прозрачны для обнаружения в них дефектов (пузырей воздуха, неровностей, трещин, способных вызывать искажение измерений), что позволяет проводить предварительный отбор с исключением дефектных гранул из серии. Это приводит к улучшению воспроизводимости аналитического сигнала: относительное стандартное отклонение величины V/V_0 снижается с 2 до 1 %.

Анализ образцов натуральных сиропов. На основании полученных данных можно заключить, что импрегнированные композитные гранулы состава «сшитый ПВС – магнетит» подходят для определения суммарного содержания глюкозы и фруктозы в пищевых продуктах, не содержащих других моносахаридов (например, галактозы). Для подтверждения этого гранулы ПВС с содержанием магнетита 1,54 % применили для анализа финикового сиропа (Al Barakah Dates®) и сиропа голубой агавы (Agaven®), используемых для диабетического питания и содержащих преимущественно фруктозу. В табл. 2

Таблица 2. Результаты определения суммарного содержания углеводов в образцах сиропов**Table 2.** Determination of the total content of carbohydrates in natural syrup samples

Образец	Заявлено производителем, % масс.	Найдено, % масс.	s_r , % (для МОМ)
Финиковый сироп	77	$78,4 \pm 4,6$	2,90
Сироп агавы	78	$78 \pm 3,4$	1,38

приведены данные по суммарному содержанию углеводов, заявленному производителем и найденному методом оптической микрометрии.

Как и в случае анализа образцов натурального меда [41] полученные результаты хорошо согласуются с данными производителя. При более тщательном отборе гранул (с исключением дефектных) относительное стандартное отклонение снижается до 3 %. Таким образом, с использованием композитных гранул на основе ПВС, импрегнированного тетраборатом натрия, можно проводить анализ углеводсодержащей продукции на предмет выявления фальсификатов.

Заключение

В настоящей работе была исследована возможность применения композитных гранул состава «сшитый ПВС – магнетит» для определения водорастворимых углеводов. Для этой цели исследуемые композитные гранулы были предварительно импрегнированы раствором тетрабората натрия с концентрацией 0,05 моль/дм³. Результаты исследования показали, что влияние концентрации частиц магнетита в гранулах наиболее заметно в слабокислой среде, в то время как в слабощелочной среде частицы магнетита не оказывают влияния на изменение степени набухания чувствительного полимера. Предел обнаружения углеводов такой же, как и в случае немодифицированных магнетитом гранул. Внедрение частиц Fe₃O₄ в гранулы ПВС улучшает метрологические характеристики метода оптической микрометрии, снижая относительное стандартное отклонение до 3 %, что было показано на примере образцов натуральных сиропов, содержащих преимущественно фруктозу.

В качестве перспектив развития направления можно выделить несколько аспектов. Во-первых, применение поливинилового спирта в качестве чувствительного набухающего элемента может являться хорошим «трамплином» для перехода к применению в данных целях материалов из природных полимеров, таких как крахмал, целлюлоза, хитозан и пр. Во-вторых, способ модификации подобных полимеров путем их импрегнирования подходящими дешевыми реагентами, по-

казавший свою эффективность при определении углеводов, может быть распространен и на определение других веществ. Так, импрегнирование полимеров растворами солей меди, вероятно, может способствовать созданию эффективного инструмента для определения природных аминокислот, образующих с ионами меди достаточно прочные комплексы.

С другой стороны, перспективы в данном направлении могут быть связаны с усовершенствованием существующего оборудования и его миниатюризацией. Так, вместо больших микроскопов, применяемых в методе оптической микрометрии, вполне возможно обойтись обычной линзой с достаточной увеличительной способностью и использовать в качестве измерительного устройства обычный смартфон [49]. В настоящее время ведется работа над созданием подобных сенсорных устройств.

Благодарности

Авторский коллектив выражает благодарность к.х.н. доц. А. В. Васильеву за проведение измерений на весах Фарадея.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственных заданий МГУ (регистрационный номер АААА-А21-121011590089-1) и ИОНХ РАН (регистрационный номер 1021071612841-6-1.4.7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Shou W., Yang Sh.-T., Wang Y.-L., Guo L.-H. Preparation of noble metal nanoparticles and hydrogel composite materials and their application in analytical chemistry / Chinese J. Anal. Chem. 2021. Vol. 49. N 5. P. 676 – 685. DOI: 10.1016/S1872-2040(21)60097-X
2. Liu Ch., Quan K., Chen J., et al. Chiral metal-organic frameworks and their composites as stationary phases for liquid chromatography chiral separation: a review / J. Chromatogr. A. 2023. Vol. 1700. 464032. DOI: 10.1016/j.chroma.2023.464032
3. Si T., Wang Sh., Zhang H., et al. An alternative strategy to construct uniform MOFs-Grafted silica core-shell composites as mixed-mode stationary phase for chromatography separation / Anal. Chim. Acta. 2021. Vol. 1183. 338942. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338942
4. Prosuntsova D. S., Plodukhin A. Yu., Ananieva I. A., et al. New composite stationary phase for chiral high-performance liquid chromatography / J. Porous Mater. 2021. Vol. 28. N 2. P. 407 – 414. DOI: 10.1007/s10934-020-00985-y
5. Prosuntsova D. S., Ananieva I. A., Nesterenko P. N., Shpigun O. A. Microspherical polystyrene-divinylbenzene particles hybridized with eremomycin stabilized gold nanoparticles as a stationary phase for chiral liquid chromatography / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 12. P. 14 – 20 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-12-14-20

6. **Amini Sh., Kande S. H., Ebrahimzadeh H., Khodayari P.** Electrospun composite nanofibers modified with silver nanoparticles for extraction of trace heavy metals from water and rice samples: an highly efficient and reproducible sorbent / *Food Chem.* 2023. Vol. 420. 136122. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136122
7. **Ahmed E. M., Isawi H., Morsy M., et al.** Effective nanomembranes from chitosan/PVA blend decorated graphene oxide with gum rosin and silver nanoparticles for removal of heavy metals and microbes from water resources / *Surf. Interfaces.* 2023. Vol. 39. 102980. DOI: 10.1016/j.surf.2023.102980
8. **Jinadasa K. K., Peña-Vázquez E., Bermejo-Barrera P., et al.** New adsorbents based on imprinted polymers and composite nanomaterials for arsenic and mercury screening/speciation: A review / *Microchem. J.* 2020. Vol. 156. 104886. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104886
9. **Hejabri Kande S., Amini Sh., Ebrahimzadeh H.** PVA/Stevia/MIL-88A@AuNPs composite nanofibers as a novel sorbent for simultaneous extraction of eight agricultural pesticides in food and vegetable samples followed by HPLC-UV analysis / *Food Chem.* 2022. Vol. 386. 132734. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132734
10. **Alizadeh R., Mashalavi B., Faal A. Ye., Seidi Sh.** Development of ultrasound assisted dispersive micro solid phase extraction based on CuO nanoplate-polyaniline composite as a new sorbent for insecticides analysis in wheat samples / *Microchem. J.* 2021. Vol. 168. 106422. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106422
11. **Vosough S., Amini Sh., Ebrahimzadeh H., Kande S. H.** Application of electrospun composite nanofibers as an efficient sorbent for extraction of pesticides from food samples / *J. Chromatogr. A.* 2023. Vol. 1687. 463699. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463699
12. **Jullakan S., Bunkoed O.** A nanocomposite adsorbent of metallic copper, polypyrrole, halloysite nanotubes and magnetite nanoparticles for the extraction and enrichment of sulfonamides in milk / *J. Chromatogr. B.* 2021. Vol. 1180. 122900. DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122900
13. **You R., Wang H., Wang Ch., et al.** Bacterial cellulose loaded with silver nanoparticles as a flexible, stable and sensitive SERS-active substrate for detection of the shellfish toxin DTX-1 / *Food Chem.* 2023. Vol. 427. 136692. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136692
14. **Devasurendra A. M., Palagama D. S. W., Rohanifar A., et al.** Solid-phase extraction, quantification, and selective determination of microcystins in water with a gold-polypyrrole nanocomposite sorbent material / *J. Chromatogr. A.* 2018. Vol. 1560. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.04.027
15. **Devi R., Thakur M., Pundir C. S.** Construction and application of an amperometric xanthine biosensor based on zinc oxide nanoparticles — polypyrrole composite film / *Biosens. Bioelectron.* 2011. Vol. 26. N 8. P. 3420 – 3426. DOI: 10.1016/j.bios.2011.01.014
16. **Wang Ya., Tang G., Zhao Ch., et al.** Experimental investigation on the physical parameters of ionic polymer metal composites sensors for humidity perception / *Sens. Actuators, B.* 2021. Vol. 345. 130421. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130421
17. **Gu Yi., Wang Ya., Wu X., et al.** Quartz crystal microbalance sensor based on covalent organic framework composite and molecularly imprinted polymer of poly(o-aminothiophenol) with gold nanoparticles for the determination of aflatoxin B1 / *Sens. Actuators, B.* 2019. Vol. 291. P. 293 – 297. DOI: 10.1016/j.snb.2019.04.092
18. **Zhizhin K. Yu., Turyshv E. S., Kopytin A. V., et al.** Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion selective electrodes / *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022. Vol. 13. N 6. P. 688 – 697. DOI: 10.17586/2220-8054-2022-13-6-688-697
19. **Shpigun L. K., Isaeva N. A., Suranova M. A.** Determination of catecholamines on electrode modified with multiwalled carbon nanotubes / *Rus. J. Electrochem.* 2014. Vol. 50. N 10. P. 926 – 932. DOI: 10.1134/S1023193514100103
20. **Lu M., Zhu H., Bazuin C. G., et al.** Polymer-templated gold nanoparticles on optical fibers for enhanced-sensitivity localized surface plasmon resonance biosensors / *ACS Sens.* 2019. Vol. 4. N 3. P. 613 – 622. DOI: 10.1021/acssensors.8b01372
21. **Mamtimin G., Nizamidin P., Abula R., Yimit A.** Composite optical waveguide sensor based on porphyrin@ZnO film for sulfide-gas detection / *Chinese J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 51. N 7. 100260. DOI: 10.1016/j.cjac.2023.100260
22. **Yetisen A. K., Butt H., Yun S.-H.** Photonic crystal flakes / *ACS Sensors.* 2016. Vol. 1. N 5. P. 493 – 497. DOI: 10.1021/acssensors.6b00108
23. **Kraiskii A. V., Sultanov T. T., Postnikov V. A., Khamidulin A. V.** Holographic sensors for diagnostics of solution components / *Quant. Electron.* 2010. Vol. 40. N 2. P. 178 – 182. DOI: 10.1070/QE2010v040n02ABEH014169
24. **Martinez-Hurtado J. L., Davidson C. A. B., Blyth J., Lowe C. R.** Holographic detection of hydrocarbon gases and other volatile compounds / *Langmuir.* 2010. Vol. 26. N 19. P. 15694 – 15699. DOI: 10.1021/la102693m
25. **Tolmacheva V. V., Apyari V. V., Kochuk E. V., Dmitrienko S. G.** Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds / *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. N 4. P. 321 – 338. DOI: 10.1134/S1061934816040079
26. **Dmitrienko S. G., Apyari V. V., Tolmacheva V. V., et al.** Dispersive and magnetic solid-phase extraction of organic compounds: Review of reviews / *J. Anal. Chem.* 2024. Vol. 79. N 2. P. 105 – 118. DOI: 10.1134/S1061934824020060
27. **Sánchez-González J., Tabernero M. J., Bermejo A. M., et al.** Development of magnetic molecularly imprinted polymers for solid phase extraction of cocaine and metabolites in urine before high performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry / *Talanta.* 2016. Vol. 147. P. 641 – 649. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.034
28. **Sorribes-Soriano A., Esteve-Turrillas A., Armenta S., et al.** Magnetic molecularly imprinted polymers for the selective determination of cocaine by ion mobility spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2015. Vol. 1545. P. 22 – 31. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.02.055
29. **Asgharinezhad A. A., Ebrahimzadeh H.** Poly(2-aminobenzothiazole)-coated graphene oxide/magnetite nanoparticles composite as an efficient sorbent for determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine sample / *J. Chromatogr. A.* 2016. Vol. 1435. P. 18 – 29. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.01.027
30. **Bagheri H., Afkhami A., Saber-Tehrani M., Khoshshafar H.** Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry / *Talanta.* 2012. Vol. 97. P. 87 – 95. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.03.066
31. **Li Q., Zhuo Yi., You S., et al.** Rapid preparation of melamine based magnetic covalent triazine polymers for highly efficient extraction of copper (II), chromium (III) and lead (II) ions from environmental and biological samples / *Microchem. J.* 2022. Vol. 181. 107698. DOI: 10.1016/j.microc.2022.107698
32. **Barzkar M., Ghiasvand A., Safdarian M.** A simple and cost-effective synthesis route using itaconic acid to prepare a magnetic ion-imprinted polymer for preconcentration of Pb (II) from aqueous media / *Talanta.* 2023. Vol. 259. 124501. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124501
33. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Goncharov N. O., et al.** Rapid multi-residue LC-MS/MS determination of nitrofurans metabolites, nitroimidazoles, amphenicols, and quinolones in honey with ultrasonic-assisted derivatization — magnetic solid-phase extraction / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2024. Vol. 237. 115764. DOI: 10.1016/j.jpba.2023.115764
34. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Shubina E. G., et al.** Determination of nitrofurans metabolites in honey using a new derivatization reagent, magnetic solid-phase extraction and LC-MS/MS / *Talanta.* 2021. Vol. 230. 122310. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122310
35. **Ferapontov N. B., Kovaleva S. S., Rubin F. F.** Determination of the nature and concentration of solutes using the swelling granule method / *J. Anal. Chem.* 2007. Vol. 62. N 10. P. 924 – 929. DOI: 10.1134/S1061934807100048

36. **Kudukhova I. G., Rudakov O. B., Rudakova L. V., Ferapontov N. B.** A new route for the control of water content in water-alcohol mixtures based on microphotographic measurement of swelling effect of polymer granules / *Sorbts. Khromat. Processy*. 2010. Vol. 10. N 5. P. 759 – 761 [in Russian].
37. **Babayan I. I., Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G.** Using crosslinked polyvinyl alcohol granules for the determination of the composition of mixed electrolyte solutions / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. N 8. P. 834 – 838. DOI: 10.1134/S1061934819080033
38. **Karimov Kh. R., Staroverova A. V., Tokmachev M. G., et al.** Application of composite polyvinyl alcohol – magnetite for increase of the accuracy of optical micrometry method / *Sorbts. Khromat. Processy*. 2023. Vol. 23. N 2. P. 216 – 224 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11145
39. **Ivanov A. V., Smirnova M. A., Tikhonova O. A., et al.** Granulated metamaterial cross-linked polyvinyl alcohol magnetite for use in optical micrometry / *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. Vol. 55. N 5. P. 1009 – 1014. DOI: 10.1134/S0040579521050067
40. **Shchemelev I. S., Smirnova M. A., Ivanov A. V., Ferapontov N. B.** Application of a complex forming impregnated polyvinyl alcohol for the determination of carbohydrates by optical micrometry / *Rus. J. Coord. Chem.* 2022. Vol. 48. N 10. P. 641 – 646. DOI: 10.1134/S1070328422100050
41. **Shchemelev I. S., Khasanov D. S., Smirnova M. A., et al.** Determination of reducing carbohydrates in natural honey samples by optical micrometry method / *Chim. Techno Acta*. 2022. Vol. 9. N 4. 20229417. DOI: 10.15826/chimtech.2022.9.4.17
42. **Yamakov I. A., Budanov M. V., Davankov V. A.** Polyvinyl alcohol hydrophilic carriers for enzyme immobilization / *Russ. J. Bioorg. Chem.* 1979. Vol. 5. N 11. P. 1728 – 1734 [in Russian].
43. **Gruzdeva A. N., Gorshkov V. I., Gagarin A. N., Ferapontov N. B.** Separation of electrolytes by sorption on crosslinked poly(vinyl alcohol) / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2005. Vol. 79. N 7. P. 1150 – 1152.
44. **Bellamy L. J.** The infra-red spectra of complex molecules. — London: Chapman and Hall; New York: Willey, 1975. — 433 p.
45. **Allayarov S. R., Korchagin D. V., Allayarova U. Y., et al.** Influence of gamma irradiation on the IR spectra and acute toxicity of polyvinyl alcohol / *High Energy Chem.* 2021. Vol. 55. N 1. P. 40 – 46. DOI: 10.1134/S0018143921010021
46. **Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Gagarin A. N., et al.** Metamaterials based on polyvinyl alcohol with metal or metal oxide particles: synthesis and study by nondestructive physical methods / *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. Vol. 54. N 5. P. 1068 – 1073. DOI: 10.1134/S0040579520050115
47. **Kostishin V. G., Nuriev A. V., Ostafiychuk B. K., Moklyak V. V.** Mössbauer studies of magnetic polymer nanocomposites based on magnetite and polyvinyl alcohol / *Izv. Vuzov. Mater. Elektron. Tekhn.* 2013. N 4. P. 24 – 29 [in Russian].
48. **Verchere J. F., Hlaibi M.** Stability constants of borate complexes of oligosaccharides / *Polyhedron*. 1987. Vol. 6. N 6. P. 1415 – 1420. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80903-1
49. **Shchemelev I. S., Zinov'ev T. V., Ivanov A. V., Ferapontov N. B.** Digital colorimetric analysis of aqueous and water-organic systems using hydrophilic composite films “crosslinked polyvinyl alcohol – magnetite” / *J. Anal. Chem.* 2024. Vol. 79 [in press].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-15-22>

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПЫЛЕВЫБРОСАХ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Зауаль Ахлоович Темердашев*, Эдуард Геннадьевич Рядно,
Лада Виленовна Васильева, Алексей Геннадьевич Абакумов,
Александр Михайлович Васильев

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

*e-mail: temza@kubsu.ru

*Статья поступила Нет даты г. Поступила после доработки Нет даты г.
Принята к публикации Нет даты г.*

Изучены особенности определения железа в пылевых выбросах газоочистки электрометаллургического производства методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Оптимизированы условия пробоподготовки с учетом применяемых методов анализа. Предварительно методом рентгенофазового анализа установили фазовый состав пылевых выбросов газоочистки: основные фазы представлены цинкитом, ферритами цинка, галитом и сильвинитом. С учетом результатов дифрактометрических исследований были приготовлены модельные смеси, использованные для построения градуировочной зависимости. Разработана методика экспрессного определения железа в пылевых выбросах газоочистки методом ЭДРФА, апробированная при анализе реальных образцов пылевых выбросов, которые также анализировали методом ИСП-АЭС. Получена удовлетворительная сходимость результатов определения железа методами ЭДРФА ($S_r = 1,3\%$) и ИСП-АЭС ($S_r = 2,6\%$).

Ключевые слова: железо; пылевые выбросы газоочистки; фазовый, элементный и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ.

FEATURES OF THE IRON DETERMINATION IN DUST EMISSIONS OF GAS PURIFICATION OF ELECTROMETALLURGICAL PRODUCTION

© Zauul A. Temerdashev*, Eduard G. Ryadno, Lada V. Vasileva,
Aleksey G. Abakumov, Alexandr M. Vasilev

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

Received No date. Revised No date. Accepted No date.

Features of the iron determination in dust emissions of gas purification at electrometallurgical facilities are considered. The elemental and phase compositions of dust emissions were determined using energy dispersive x-ray fluorescence analysis (EDXRF) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Sample preparation conditions were optimized with allowance for the analytical methods used. The phase composition of dust emissions represented mainly by zincite, zinc ferrite, halite and sylvite was preliminary determined by X-ray phase analysis. Model mixtures were prepared and used to construct calibration dependences taking into account the results of diffractometric studies. A technique for rapid x-ray fluorescence determination of iron in dust emissions of gas purification has been developed. The methods for iron determination tested on real samples of dust emissions of electrometallurgical production demonstrated a satisfactory convergence of the results obtained by EDXRF ($S_r = 1.3\%$) and ICP-AES ($S_r = 2.6\%$).

Keywords: iron; dust emissions of gas purification; phase and elemental analysis; energy dispersive X-ray fluorescence analysis; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Введение

В последнее время возрос интерес к переработке и утилизации металлургических отходов, поскольку они накапливаются в значительных

количествах и содержат ценные компоненты [1 – 5]. Пылевые выбросы газоочистки сталеплавильного цеха электрометаллургических заводов, являясь мелкодисперсными отходами производ-

ства, несут потенциальный вред окружающей среде и здоровью человека, так как содержат различные металлы, влияющие на качество воздуха, водных ресурсов и др. [3, 4, 6, 7]. С другой стороны, пылевывбросы газоочистки содержат компоненты, которые используются для получения новых продуктов [1 – 4]. По литературным данным одним из актуальных направлений переработки пылевывбросов газоочистки является их использование в синтезе кремнефторида цинка [8] и ферромагнитных порошков на основе ферритов цинка [9].

Известны работы, в которых описана возможность разработки технологий выделения железа, цинка и других продуктов из отходов сталеплавильного производства [1, 4, 10]: в основном для переработки металлургической пыли используют пиро- и гидрометаллургические технологии [2], при этом чаще применяют пиропроцессы, связанные с восстановлением железа и цинка углеродными материалами [3, 4, 11]. Многие промышленные пирометаллургические технологии ориентированы на переработку пылевывбросов газоочистки для извлечения железа, но при высоком содержании цинка образуются возгоны металла, оседающие на стенах печей и разрушающие огнеупорную футеровку, что делает такую переработку нерентабельной [3, 4]. В литературе есть сведения о создании технологий переработки отходов с высоким содержанием цинка, где после восстановления металл испаряют и конденсируют, а железный концентрат (клинкер) переплавляют или отправляют в отвалы [3, 4, 12].

Для оптимизации условий утилизации необходимо контролировать содержание основных и наиболее ценных компонентов пылевывбросов газоочистки, которое может составлять 12 – 30 % масс. для цинка и 24 – 46 % масс. для железа [2]. Концентрацию основных металлов в металлургических отходах преимущественно устанавливают методами атомно-эмиссионной спектроскопии [10, 13, 14]. Сложность проведения анализа таких отходов в присутствии силикатов обусловлена необходимостью вскрытия проб сильными минеральными кислотами [13, 14]. При этом пробоподготовка является весьма трудоемкой, продолжительной и не отвечает требованиям анализа в условиях промышленного производства [13]. Экспрессный контроль элементного состава промышленных образцов металлургического производства также можно осуществлять методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием волновых спектрометров [1, 12, 15 – 17] и электронных микроскопов со специальной приставкой [18]. Реже для этих целей применяют стационарные энергодисперсионные спектрометры. Определение аналитов при этом проводят по градуировочным

зависимостям, построенным с использованием стандартных образцов [1, 15, 19] и различных методических подходов [15, 20 – 22]. В процессе пробоподготовки изготавливают таблетки прессованием порошковых образцов и связующего вещества (преимущественно — борной кислоты) [1].

Цель настоящей работы — разработка экспрессной методики энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного определения железа в пылевывбросах газоочистки электрометаллургического производства, использующего в качестве исходного сырья для переработки металлолом, с учетом фазового состава входящих в отходы производства соединений. Исследование фазового состава и разработку методики определения железа проводили с использованием пылевывбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ) (г. Абинск Краснодарского края).

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Объектами исследования были отобранные 11 – 15 ноября 2022 г. реальные образцы пылевывбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ, образовавшиеся при выплавке сталей марок ст3 и ст5. В точке отбора пылевывбросов газоочистки температура составляла 1200 °С, а на фильтре — 70 °С.

Для проведения экспериментальных исследований готовили порошковые (модельные) смеси на основе оксидов цинка, железа, кремния, свинца, марганца, кальция и магния, а также сульфата калия и хлоридов натрия и калия (табл. 1). Качественный и количественный состав модельных смесей был выбран с учетом результатов анализа пылевывбросов газоочистки за 2017 – 2022 гг., предоставленных центральной заводской лабораторией АЭМЗ. Диапазоны содержания элементов в пылевывбросах газоочистки АЭМЗ в этот период составляли (% масс.): Zn и Fe — 12 – 30; Cl и Na — 5 – 15; Mn, S, Si, Ca, Pb, K и Mg — 1 – 5; Al, Cu, Cr, P и Cd — 0,1 – 1, Ti, Sn, Ba, Ni, Sr, Rb и Br — 0,01 – 0,1.

Для проведения элементного анализа рассматривали возможность применения для этих целей государственных стандартных образцов ГСО ОСО 33–94 «Пылевывбросы электросталеплавильные» и ГСО ОСО 34–94 «Пылевывбросы конвертерные», но диапазон аттестованных содержаний элементов в ГСО существенно отличается от пылевывбросов газоочистки АЭМЗ. Первый образец помимо железа (29,7 %) содержит аномально высокое количество Cr_2O_3 (20,3 %) и отличается низким содержанием Zn (0,2 %), а второй при содержании железа 56,4 % содержит 0,59 % цинка (диапазон определяемых содержа-

ний железа и цинка в реальных образцах составляет, как указано выше, 12 – 30 %).

Оксиды цинка, железа и кальция предварительно прокаливали 3 ч при 900 °С для удаления химически связанной воды. Остальные реактивы сушили 24 ч при 105 °С для удаления сорбционной влаги. Общая масса каждой приготовленной смеси составляла 10 г. Восемь смесей различного состава готовили из исходных реактивов гомогенизацией в течение 30 мин в агатовой ступке с добавлением 30 см³ гексана. После испарения растворителя смеси измельчали еще 20 мин, затем сушили до постоянной массы при 105 °С. Выбор гексана в качестве растворителя обусловлен тем, что в случае использования этилового спирта наблюдается неоднородность порошковых смесей, а после его испарения на стенках ступки остаются белые разводы, которые с гексаном не образуются.

Материалы и реактивы. Для таблетирования исходных образцов использовали борную кислоту (хч, «Вектон») и органическое связующее вещество Wax (BGV Lab, Германия). Модельные порошковые смеси готовили из реактивов квалификации хч и осч.

При анализе методом ИСП-АЭС строили градуировочные зависимости для определения Fe с использованием одноэлементных стандартных образцов Zn, Fe, Na, K (Inorganic Ventures, США). Растворы готовили на деионизованной воде с максимальным удельным сопротивлением 18,2 МОм · см, полученной на установке для субдистилляции DuoPUR (Milestone, Италия). Вскрытие образцов пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей проводили азотной (осч), соляной (хч) и плавиковой (осч) кислотами.

Оборудование. Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали с использованием

дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Условия проведения анализа: излучение — CuK $\alpha_{1,2}$ — 1,54 Å, 40 кВ, 30 мА при скорости регистрации 1 град/мин. Идентификацию фаз проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Элементный анализ пылевых выбросов газоочистки проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000 (Shimadzu, Япония) с родиевой рентгеновской трубкой при ускоряющем напряжении 50 кВ, времени экспозиции 100 с и диаметре облучаемой зоны 10 мм. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения DXP-700E, версия 1.0. Градуировочные зависимости строили с использованием характеристического излучения FeK $\alpha_{1,2}$ (6,40 кэВ) с диапазоном интегрирования аналитического сигнала 6,20 – 6,60 кэВ.

ИСП-АЭС анализ образцов проводили с использованием спектрометра iCAP 7400 (Thermo Scientific, США) при оптимальных операционных характеристиках и параметрах работы спектрометра: мощность высокочастотного генератора — 1150 Вт; скорость потока аргона, несущего аэрозоль, — 0,6 дм³/мин; скорость вспомогательного потока аргона — 0,5 дм³/мин; скорость охлаждающего потока аргона — 12 дм³/мин, аналитическая линия Fe II 259,940 нм.

Подготовка проб к анализу. Для определения железа методом ЭДРФА использовали таблетированные излучатели. Навеску исследуемого образца и высушенной при 105 °С модельной смеси (1 г) смешивали с 0,5 г связующего вещества (H₃BO₃ или Wax) и гомогенизировали истиранием в течение 20 мин в агатовой ступке. Выбор

Таблица 1. Компонентный состав модельных смесей

Table 1. Component composition of model mixtures

Компонент модельной смеси	Доля компонента в модельной смеси, % масс.							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
ZnO	15,07	20,00	24,97	29,95	34,95	39,86	22,97	21,00
Fe ₂ O ₃ , в том числе Fe	66,96 46,8	55,87 39,1	44,95 31,4	33,96 23,8	22,96 16,1	14,36 10,0	26,94 18,8	30,00 21,0
NaCl	6,08	8,00	9,98	12,01	13,99	26,75	37,94	31,59
KCl	1,51	2,01	2,52	2,99	3,57	—	—	—
K ₂ SO ₄	3,03	4,02	4,98	5,99	7,02	1,00	2,01	3,30
SiO ₂	2,01	2,70	3,30	4,01	4,70	1,01	2,01	3,01
PbO ₂	0,91	1,34	1,76	2,07	2,30	4,99	2,06	3,79
Mn ₂ O ₃	0,92	1,30	1,70	2,02	2,30	1,02	2,05	2,01
CaO	3,01	4,05	5,03	6,00	7,00	7,70	2,03	2,01
MgO	0,52	0,71	0,81	1,01	1,20	3,32	2,02	3,30

количества связующего был обусловлен необходимостью получения «толстой» и прочной таблетки диаметром 19 мм и общей массой 1,5 г при давлении 15 т на лабораторном полуавтоматическом прессе PARATUSpress P140.

Приготовленные для ЭДРФА таблетки пылевых выбросов газоочистки и модельных смесей с борной кислотой (соотношение 2:1) при хранении оказались нестабильными — становились шероховатыми, разрушались. Таблетки пылевых выбросов газоочистки, приготовленные с органическим связующим Wax, в условиях анализа и хранения были стабильными, поэтому все дальнейшие исследования по определению железа проводили с органическим связующим Wax. Условия таблетирования выбирали исходя из минимальной толщины таблеток, приготовленных из модельных смесей и реальных образцов со связующим Wax, с учетом рекомендации [23]. Толщина образцов в условиях «толстого» образца не должна влиять на интенсивность спектральных линий, если она больше или равна толщине излучающего слоя d , рассчитываемой по формуле:

$$d = \frac{4,61}{\mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{mi}/\sin \psi} / \rho, \quad (1)$$

где μ_{m1} , μ_{mi} — массовые коэффициенты поглощения первичного и вторичного излучения в излучателях соответственно; φ , ψ — угол падения первичного рентгеновского излучения и угол регистрации флуоресцентного излучения ($\varphi = \psi = 45^\circ$); ρ — насыпная плотность анализируемого материала, г/см³.

Массовые коэффициенты поглощения первичного (μ_{m1}) и вторичного (μ_{mi}) излучения рассчитывали с учетом состава модельных смесей по формуле:

$$\mu_m = \sum_i C_i (\mu_m)_i, \quad (2)$$

где μ_m — массовый коэффициент поглощения излучения m излучателем; $(\mu_m)_i$ — справочное значение массового коэффициента поглощения излучения m элементом i [24].

Значения толщин излучающего слоя таблеток со связующими H_3BO_3 и Wax для излучения $FeK\alpha$ приведены в табл. 2. Анализ данных табл. 2 показывает, что значения d намного меньше

фактической толщины таблеток, равной 2,6 мм, т.е. условие «толстого» слоя выполняется.

Фазовый состав пылевых выбросов газоочистки устанавливали рентгенофазовым анализом. Для этого исходные образцы истирали 20 мин в агатовой ступке, затем запрессовывали в кюветы. Для удаления водорастворимых примесей исходные пробы промывали дистиллированной водой. Навеску 20 г помещали в колбу объемом 300 см³, добавляли 200 см³ дистиллированной воды и кипятили в течение 1 ч. Нагрев контролировали для исключения обильного пенообразования. После кипячения осадок отфильтровывали через двойной фильтр «синяя лента», сушили при 260 °С и запрессовывали в кюветы для проведения фазового анализа.

Для идентификации магнетита в компонентах пылевых выбросов газоочистки изучали изменение фаз твердого остатка испытуемых образцов после обработки азотной кислотой: 2 г пылевых выбросов газоочистки помещали в коническую колбу на 300 см³, добавляли 50 см³ 15 %-ной азотной кислоты и кипятили 2 ч. Осадок отфильтровывали через двойной фильтр «синяя лента», промывали 200 см³ дистиллированной воды и сушили при 260 °С. Затем твердый остаток запрессовывали в кюветы и проводили фазовый анализ.

Подготовка образцов к анализу методом ИСП-АЭС. Помимо ЭДРФА образцы анализировали независимым методом ИСП-АЭС. Сложность анализа испытуемых образцов методом ИСП-АЭС обусловлена пробоподготовкой, которая была продолжительной и трудоемкой с применением сильных минеральных кислот и их смесей [25].

Кислотное разложение исходных пылевых выбросов газоочистки проводили в открытой системе. Вместе с испытуемыми образцами также анализировали модельные смеси. Образцы массой 0,5 г помещали в тефлоновые стаканы, смачивали 5 см³ деионизованной воды, добавляли 10 см³ $HCl_{(конц)}$, 4 см³ $HNO_{3(конц)}$, 10 см³ $HF_{(конц)}$, выпаривали досуха при 260 °С на накрытой асбестовой тканью плитке. Оставшийся осадок растворяли в 1 см³ $HNO_{3(конц)}$ и 1 см³ $HCl_{(конц)}$, раствор пропускали через фильтр «синяя лента», фильтр промывали 50 см³ деионизованной воды, фильтрат переносили в мерную колбу на 100 см³ и доводили до метки деионизованной водой, а затем раз-

Таблица 2. Значения толщины излучающего слоя таблеток для излучения $FeK\alpha$ (мм)

Table 2. Values of the thickness (mm) of the radiating layer of tablets for $FeK\alpha$ radiation

Связующее вещество	Модельная смесь							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Wax	0,240	0,227	0,214	0,206	0,194	0,180	0,211	0,206
H_3BO_3	0,230	0,218	0,206	0,199	0,188	0,174	0,204	0,199

бавляли в 50 раз. ИСП-АЭС-определение железа проводили в диапазоне от 2 до 50 мг/дм³ по градуировочному графику, построенному с использованием одноэлементного стандартного образца (Inorganic Ventures, США). В целях учета возможных матричных влияний в растворы сравнения для построения градуировочной зависимости помимо аналита (Fe) вносили также Zn, Na и K в концентрациях, соответствующих среднему содержанию данных элементов в исследуемых образцах.

Обсуждение результатов

Дифрактометрические исследования пылевых выбросов газоочистки позволили установить наличие оксида (ZnO, 18 – 22 % масс.) и феррита цинка (ZnFe_2O_4 , 32 – 35 % масс.), магнетита (Fe_3O_4 , 3 – 5 % масс.), галита (NaCl, 10 – 12 % масс.), сильвина (KCl, 4 – 6 % масс.) (рис. 1, а). Судя по технологии переработки металлолома, источником поступления хлоридов калия и натрия в пылевые выбросы газоочистки является перерабатываемое сырье [1]. Идентифицированные феррит цинка, магнетит и цинкит образуются в потоке пылегазовоздушной смеси вследствие окислительных процессов, протекающих при плавке оцинкованного металлолома [10, 13]. Образование феррита цинка из порошковой смеси ZnO и Fe_2O_3 протекает при температурах 1000 – 1100 °C [7, 26]. При этом в точке отбора пылевых выбросов газоочистки АЭМЗ температура составляла 1200 °C, что способствовало образованию феррита цинка. Поступление цинка в металлическую пыль обусловлено его испарением при плавке металлолома, а железа — механическим переносом и испарением из-за локального перегрева расплава [3]. На формирование компонентного состава пылевых выбросов газоочистки влияет кислород в системе удаления отходящих газов, поэтому в результате протекающих окислительных процессов компоненты пылевых выбросов газоочистки могут включать $\alpha\text{-Fe}$, FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO, ZnFe_2O_4 [3]. На фазовый состав образцов также влияют концентрации цинка и железа. В образцах, содержащих 48,96 % железа и 9,24 % цинка, методом мессбауэровской спектроскопии установлены фазы Fe_3O_4 (14 %), ZnFe_2O_4 (29 %), ZnO (2 %) [27]. Для содержаний цинка 33,16 % и железа 17,89 % доминирующими фазами пылевых выбросов газоочистки являются ZnO, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и Fe_3O_4 [18].

При промывании пылевых выбросов газоочистки дистиллированной водой растворяется около 20 % масс. образца. Фазовый анализ нерастворимого остатка показал наличие кварца, графита, магнетита, оксида и феррита цинка, но отсутствовали галит и сильвин (см. рис. 1, б). Для иден-

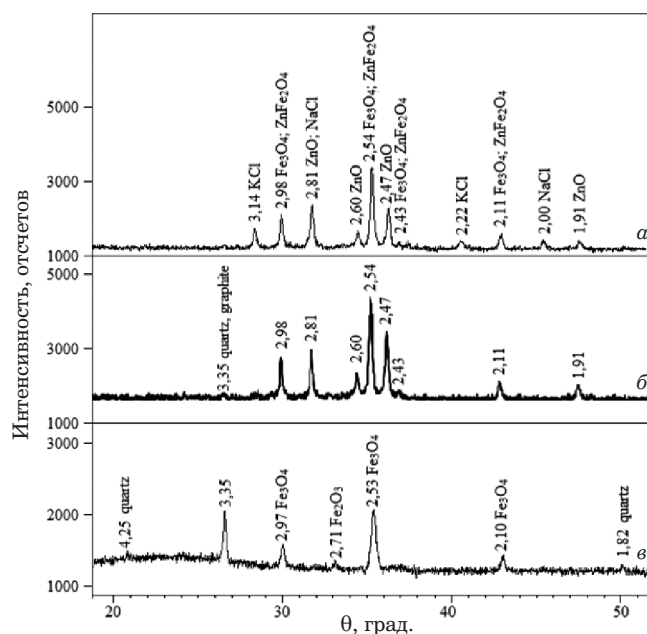


Рис. 1. Дифрактограммы пылевых выбросов газоочистки электрометаллургического производства: а — исходный образец; б — после обработки дистиллированной водой; в — после обработки азотной кислотой (анод трубки — Cu; напряжение — 40 кВ; ток — 30 мА; скорость съемки — 1 град/мин)

Fig. 1. XRD pattern of dust emissions: а — fresh sample; б — after treatment with distilled water; в — after treatment with nitric acid (Cu tube anode; voltage 40 kV; current 30 mA; shooting speed 1 degree/min)

тификации магнетита и феррита цинка, имеющих похожие структуры, и подтверждения присутствия магнетита в пылевых выбросах газоочистки анализируемый образец обработали азотной кислотой. Ферриты цинка и магнетит нерастворимы в воде, но ферриты неустойчивы к кислотам, а наибольшая растворимость магнетита в 20 %-ной азотной кислоте составляет 8,95 % [18, 28, 29]. После обработки пылевых выбросов газоочистки азотной кислотой более 93 % масс. образца растворилось. В твердом остатке идентифицировали кварц, графит, магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3) (см. рис. 1, в). Смещения пиков, характерных для ферритов цинка (2,98, 2,54 и 2,11 Å), к магнетиту (2,97, 2,53 и 2,10 Å) подтверждают присутствие магнетита в пылевых выбросах газоочистки. На дифрактограмме образца, обработанного азотной кислотой, также отмечены аморфные фазы (см. рис. 1, в).

Данные исследования показывают, что основной вещественной формой нахождения железа в пылевых выбросах газоочистки является феррит цинка. Это факт определил выбор оксида железа (Fe_2O_3) при приготовлении модельных смесей.

ЭДРФА пылевых выбросов газоочистки. Испытуемые образцы пылевых выбросов газоочистки перед ЭДРФА сушили при 105 °C 24 ч. Образцы

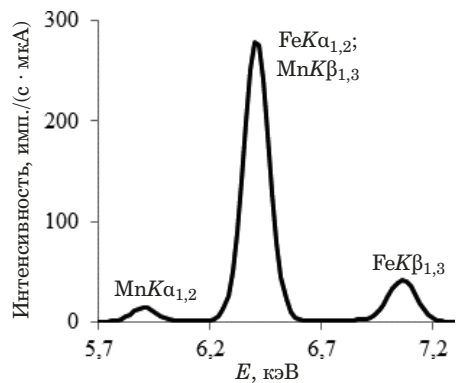


Рис. 2. Рентгеновский флуоресцентный спектр образца состава (% масс.): Zn (24,1), Fe (23,8), Cl (8,7), Na (4,7), Mn (1,4), S (1,1), Si (1,9), Ca (4,3), Pb (1,8), K (4,3), Mg (0,6) (анод трубки — Rh; напряжение — 50 кВ; ток — 100 мкА; коллиматор — 10 мм; атмосфера — вакуум; время измерения — 100 с; аналитический диапазон — 0 – 40 кэВ)

Fig. 2. X-ray fluorescence spectrum of the sample containing, wt.%: Zn (24.1), Fe (23.8), Cl (8.7), Na (4.7), Mn (1.4), S (1.1), Si (1.9), Ca (4.3), Pb (1.8), K (4.3), and Mg (0.6) (Rh tube anode; voltage 50 kV; current 100 μA; collimator 10 mm; atmosphere — vacuum; measurement time 100 sec; analytical range 0 – 40 keV)

показали высокую термическую устойчивость и влагостойкость, убыль массы составила менее 1 %. Для количественной оценки содержания железа в пылевых выбросах газоочистки методом ЭДРФА выбирали в качестве аналитической наиболее интенсивную линию $FeK\alpha_{1,2}$. Линия $FeK\alpha_{1,2}$ (6,40 кэВ) перекрывается с линией $MnK\beta_{1,3}$ (6,49 кэВ), но так как содержание железа (12 – 30 % масс.) значительно превышает содержание марганца (около 1 % масс), интенсивность линии $FeK\alpha_{1,2}$ достаточно велика по сравнению со вкладом линии $MnK\beta_{1,3}$ (рис. 2). Согласно литературным данным отношение интенсивностей линий $MnK\alpha_{1,2}$: $MnK\beta_{1,3}$ составляет 7,69 [20]. Пик железа $FeK\beta_{1,3}$ (7,06 кэВ) не использовали из-за меньшей интенсивности, чем $FeK\alpha_{1,2}$.

Для определения железа методом ЭДРФА строили градуировочный график с использованием модельных смесей № 1 – 3 и 5 – 8, близких по фазовому и элементному составу к пылевым выбросам газоочистки (рис. 3). При выборе 7 модельных смесей в качестве образцов сравнения для

Таблица 3. Содержание железа в пылевых выбросах газоочистки (% масс.; $n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Iron content in dust emissions of gas purification (wt.%; $n = 3$; $P = 0.95$)

Образец пыле- выбросов газоочистки	ЭДРФА	ИСП-АЭС
№ 1	$17,8 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,5$
№ 2	$17,9 \pm 0,2$	$17,1 \pm 0,6$
№ 3	$16,2 \pm 0,1$	16 ± 1

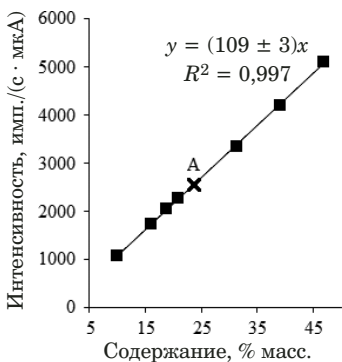


Рис. 3. Градуировочный график для определения железа методом ЭДРФА в пылевых выбросах газоочистки (A — реперная точка)

Fig. 3. Calibration curve for the iron determination in the dust emissions by EDXRF (A indicates a reference point)

построения градуировочной зависимости учитывали, что необходимо не менее 5 – 7 опорных точек [20, 30]. Образец № 4 использовали в качестве реперного для контроля точности построенного графика, поскольку содержание железа в нем соответствует середине линейного динамического диапазона.

Метрологические характеристики построенных градуировочных графиков для определения железа устанавливали с учетом рекомендаций IUPAC [31]. Относительные стандартные отклонения (S_r) рассчитывали как отношения остаточных сумм отклонений (S_0) к средним содержаниям определяемых компонентов для рассматриваемых градуировочных функций. Относительное стандартное отклонение градуировочной характеристики для определения железа методом ЭДРФА в пылевых выбросах газоочистки составило 1,5 % отн. для его содержаний от 10,0 до 46,8 % масс. при остаточной сумме отклонения S_0 0,4 % масс. Для ИСП-АЭС S_r составило 2,4 % отн. для содержаний железа от 2 до 50 мг/дм³ при значении S_0 0,4 мг/дм³. Полученные методами ИСП-АЭС и ЭДРФА значения S_r сопоставимы.

Точность определения железа методом ЭДРФА оценивали по реперному образцу № 4, а методом ИСП-АЭС — на основе данных анализа модельных смесей. Были получены удовлетворительные значения относительных отклонений (Δ) при определении железа в пылевых выбросах газоочистки, составившие 2,6 % отн. для ИСП-АЭС и 1,3 % отн. для ЭДРФА. Методами ИСП-АЭС и ЭДРФА проанализировали образцы пылевых выбросов газоочистки № 1 – 3: была получена удовлетворительная сходимость результатов (табл. 3).

Заключение

По результатам проведенных исследований установили, что основными фазами пылевых выбро-

сов газоочистки являются цинкит, ферриты цинка, галит и сильвин. Изучены особенности определения железа в пылевых выбросах газоочистки методами ИСП-АЭС и ЭДРФА. Разработана методика экспрессного определения железа методом ЭДРФА ($S_r = 1,3\%$). Методики определения железа методами ЭДРФА и ИСП-АЭС апробировали при анализе реальных образцов пылевых выбросов газоочистки Абинского электрометаллургического завода, получена удовлетворительная схожимость результатов анализа.

Финансирование

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts / Powder Technol. 2017. Vol. 308. P. 47 – 60. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.049
2. Топоркова Ю. И., Блудова Д., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки / Металлургия и материаловедение. 2021. Т. 25. № 5. С. 643 – 680. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-5-643-680
3. Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology / Resour., Conserv. Recycl. 2020. Vol. 157. 104746. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104746
4. Юрьев Б. П., Дудко В. А. Утилизация и переработка пылей и шламов металлургического производства с извлечением полезных компонентов / Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 10. С. 4 – 9. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-10-4-9
5. Смирнова И. В., Шелепенко В. В. Сравнительная характеристика методов переработки металлургических шлаков / Экологический вестник Донбасса. 2021. № 3. С. 53 – 61.
6. Goodman M. M., Carling G. T., Fernandez D. P., et al. Trace element chemistry of atmospheric deposition along the Wasatch Front (Utah, USA) reflects regional playa dust and local urban aerosols / Chem. Geol. 2019. Vol. 530. 119317. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119317
7. Богдан Е. О., Павлюкевич Ю. Г., Ларионов П. С. и др. Комплексное исследование физико-химических свойств пыли металлургического производства в целях определения основных направлений ее переработки / Стекло и керамика. 2020. № 5. С. 26 – 34.
8. Хотянович О. Е., Белов И. А. Исследование возможности использования металлургической пыли для получения кремнефторида цинка / Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2017. № 2(199). С. 139 – 145.
9. Tang H., Peng Z., Wang L., et al. Direct conversion of electric arc furnace dust to zinc ferrite by roasting: effect of roasting temperature / J. Sustainable Metall. 2023. Vol. 9. P. 363 – 374. DOI: 10.1007/s40831-023-00649-6
10. Teo Y. Y., Lee H. S., Low Y. C., et al. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from Electric Arc Furnace Dust (EAFD) using hydrochloric acid / J. Phys. Sci. 2018. Vol. 29. N 3. P. 49 – 54. DOI: 10.21315/jps.2018.29.s3.6
11. Римосевский С. Л., Прокопчук Д. А., Голуб Д. М. Исследование процессов переработки пыли газоочистки сталеплавильных производств / Литье и металлургия. 2021. № 1. С. 106 – 113. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-1-106-113
12. Грудинский П. И., Зиновьев Д. В., Дюбанов В. Г., Козлов П. А. Современное состояние, перспективы переработки и утилизации клинкера вельцевания цинксодеждающей пыли от электродуговой плавки стали / Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 73 – 83. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-73-83
13. Sammut M. L., Rose J., Masion A., et al. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / Chemosphere. 2008. Vol. 70. N 11. P. 1945 – 1951. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.063
14. Ермолин М. С., Федотов П. С., Карандашев В. К. и др. Фракционирование, характеристика и анализ нано- и микро-частиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 9. С. 844 – 853. DOI: 10.31857/S0044450220090108
15. Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л. Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 12. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
16. Wang L., Lu X., Wei X., et al. Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy / J. Anal. At. Spectrom. 2012. Vol. 27. N 10. P. 1667 – 1673. DOI: 10.1039/c2ja30094j
17. Fares G., Al-Negheimish A., Al-Mutlaq F. M., et al. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance / Constr. Build. Mater. 2021. Vol. 274. 121832. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121832
18. Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust / J. Cleaner Prod. 2017. Vol. 164. P. 265 – 276. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.212
19. Ревенко А. Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб / Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 3 – 11.
20. Jenkins R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. 2nd Edition. — Hoboken: Wiley, 2012. — 232 p.
21. Rousseau R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials / J. Geosci. Geomat. 2013. Vol. 1. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.12691/jgg-1-1-1
22. Эрхардт Х., Федорович В. А., Мурашко Г. М. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях: сб. науч. трудов. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
23. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 208 с.
24. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 373 с.
25. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide. 2nd Edition. Hoboken: Wiley-VCH, 2021. — 288 p.
26. Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K. Structure analysis of coprecipitated $ZnFe_2O_4$ by extended X-ray-absorption fine structure / J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 10. P. 6325 – 6327. DOI: 10.1063/1.358255
27. Machado J. G. M. S., Brehm F. A., Moraes C. A. M., et al. Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases / Mater. Res. 2006. Vol. 9. N 1. P. 41 – 45. DOI: 10.1590/S1516-14392006000100009
28. Стась Н. Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами / Технические науки. Фундаментальные исследования. 2013. № 1. С. 422 – 427.

29. Зефирова Н. С., Кулов Н. Н. Химическая энциклопедия. Т. 5. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — 783 с.
30. Молчанова Е. И., Смагунова А. Н., Щербakov И. В. Особенности матричной коррекции при рентгенофлуоресцентном анализе проб с широкими вариациями состава / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 9. С. 940 – 946.
31. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) / Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 999 – 1008.

REFERENCES

1. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts / Powder Technol. 2017. Vol. 308. P. 47 – 60. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.049
2. Toporkova Yu. I., Bludova D., Mamyachenkov S. V., Anisimova O. S. A review of processing methods for electric arc furnace dust / Metallurg. Materialoved. 2021. Vol. 25. N 5. P. 643 – 680 [in Russian]. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-5-643-680
3. Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology / Resour., Conserv. Recycl. 2020. Vol. 157. 104746. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104746
4. Yur'ev B. P., Dudko V. A. Recycling and processing of metallurgical dust and sludge with the extraction of useful components / Ékol. Rrom. Rossii. 2022. Vol. 26. N 10. P. 4 – 9 [in Russian]. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-10-4-9
5. Smirnova I. V., Shelepenko V. V. Comparative characteristics of metallurgical slag processing methods / Ékol. Vestn. Donbassa. 2021. N 3. P. 53 – 61 [in Russian].
6. Goodman M. M., Carling G. T., Fernandez D. P., et al. Trace element chemistry of atmospheric deposition along the Wasatch Front (Utah, USA) reflects regional playa dust and local urban aerosols / Chem. Geol. 2019. Vol. 530. 119317. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119317
7. Bogdan E. O., Pavlyukevich Yu. G., Larionov P. S., et al. Comprehensive study of physical and chemical properties of dust of metallurgical production in order to determine the main directions of its processing / Steklo Keram. 2020. N 5. P. 26 – 34 [in Russian].
8. Khotyanovich O. E., Belov I. A. Investigation of the metallurgical dust utilization for the zinc fluorosilicate production / Tr. BG TU. Ser. 2: Khim. Tekhnol. Biotekhnol. Geoékol. 2017. N 2(199). P. 139 – 145 [in Russian].
9. Tang H., Peng Z., Wang L., et al. Direct conversion of electric arc furnace dust to zinc ferrite by roasting: effect of roasting temperature / J. Sustainable Metall. 2023. Vol. 9. P. 363 – 374. DOI: 10.1007/s40831-023-00649-6
10. Teo Y. Y., Lee H. S., Low Y. C., et al. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from Electric Arc Furnace Dust (EAFD) using hydrochloric acid / J. Phys. Sci. 2018. Vol. 29. N 3. P. 49 – 54. DOI: 10.21315/jps.2018.29.s3.6
11. Rimoshevskii S. L., Prokopchuk D. A., Golub D. M. Investigation of the processes of dust processing and gas cleaning of steelmaking industries / Lit'e Metallurg. 2021. N 1. P. 106 – 113 [in Russian]. DOI: 10.21122/1683-6065-2021-1-106-113
12. Grudinskii P. I., Zinov'ev D. V., Dyubanov V. G., Kozlov P. A. Current state and prospect for recycling of waelz slag from electric arc furnace dust processing / Persp. Mater. 2019. N 4. P. 73 – 83 [in Russian]. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-73-83
13. Sammut M. L., Rose J., Masion A., et al. Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy / Chemosphere. 2008. Vol. 70. N 11. P. 1945 – 1951. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.063
14. Ermolin M. S., Fedotov P. S., Dzheloda R. K., et al. Fractionation, characterization, and analysis of nano- and micro-particles in the estimation of the contribution of a metallurgical enterprise to the pollution of urban dust / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 9. P. 1227 – 1235. DOI: 10.1134/S1061934820090105
15. Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkel'shtein A. L. X-ray fluorescence determination of ore elements of ferromanganese formations / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 12. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
16. Wang L., Lu X., Wei X., et al. Quantitative Zn speciation in zinc-containing steelmaking wastes by X-ray absorption spectroscopy / J. Anal. At. Spectrom. 2012. Vol. 27. N 10. P. 1667 – 1673. DOI: 10.1039/c2ja30094j
17. Fares G., Al-Negheimish A., Al-Mutlaq F. M., et al. Effect of freshly produced electric arc-furnace dust and chloride-free chemical accelerators on concrete performance / Constr. Build. Mater. 2021. Vol. 274. 121832. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121832
18. Halli P., Hamuyuni J., Revitzer H., Lundstrom M. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust / J. Cleaner Prod. 2017. Vol. 164. P. 265 – 276. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.212
19. Revenko A. G. The use of certified reference materials in the X-ray fluorescence analysis of geological samples / Standartnye Obraztzy. 2013. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].
20. Jenkins R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. 2nd Edition. — Hoboken: Wiley, 2012. — 232 p.
21. Rousseau R. How to apply the fundamental parameters method to the quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials / J. Geosci. Geomat. 2013. Vol. 1. N 1. P. 1 – 7. DOI: 10.12691/jgg-1-1-1
22. Erkhhardt Kh., Fedorovich V. A., Murashko G. M. X-ray fluorescence analysis. Application in factory laboratories: collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 256 p. [in Russian].
23. Losev N. F., Smagunova A. N. Fundamentals of X-ray spectral fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 208 p. [in Russian].
24. Blokhin M. A., Shveitser I. G. X-ray spectral handbook. — Moscow: Nauka, 1982. — 373 p. [in Russian].
25. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide. 2nd Edition. Hoboken: Wiley-VCH, 2021. — 288 p.
26. Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K. Structure analysis of coprecipitated ZnFe₂O₄ by extended X-ray-absorption fine structure / J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 10. P. 6325 – 6327. DOI: 10.1063/1.358255
27. Machado J. G. M. S., Brehm F. A., Moraes C. A. M., et al. Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases / Mater. Res. 2006. Vol. 9. N 1. P. 41 – 45. DOI: 10.1590/S1516-14392006000100009
28. Stas' N. F. Studying the interaction of iron ores with acids / Tekhn. Nauki. Fundam. Issl. 2013. N 1. P. 422 – 427 [in Russian].
29. Zefirov N. S., Kulov N. N. Chemical Encyclopedia. Vol. 5. — Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya éntsiklopediya, 1998. — 783 p. [in Russian].
30. Molchanova E. I., Shcherbakov I. V., Smagunova A. N. Specific features of matrix correction in the X-ray fluorescence analysis of samples of widely varied composition / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 9. P. 824 – 830. DOI: 10.1134/S1061934811090103
31. Presentation of chemical analysis results (IUPAC Recommendations 1994) / J. Anal. Chem. 1998. Vol. 53. N 9. P. 999 – 1008 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-23-26>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОСТЕОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТОВ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

© Алла Алексеевна Фомина¹, Анна Юрьевна Демина¹,
Надежда Александровна Андреева¹, Татьяна Николаевна Пенкина¹,
Наталия Валерьевна Петракова¹, Дарья Геннадьевна Филатова^{2*}

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, Ленинский просп., д. 49.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: gak1.analyt@gmail.com

*Статья поступила 10 апреля 2024 г. Поступила после доработки 10 апреля 2024 г.
Принята к публикации 25 апреля 2024 г.*

Предложена методика определения добавок лития и компонента основы пробы — кальция при синтезе новых материалов на основе гидроксиапатитов (ГА) методом эмиссионной фотометрии пламени для установления связи «условия синтеза — состав — функциональные свойства». Образцы керамики получены методом совместного осаждения с использованием карбоната лития и прокаливанием при 1300 °С. Синтезировали материалы с содержанием лития от 0,25 до 1 % ат., часть образцов — с добавлением от 0,25 до 1 % ат. церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$). Для определения лития в образцах ГА использовали метод добавок и адекватные растворы сравнения. Кальций определяли в отдельных аликвотах после разбавления в 50 раз. Показано, что определение лития на уровне концентраций 0,1 мг/л методом фотометрии пламени в растворах гидроксиапатитов возможно с S_r 0,1. Установлено, что допировать материал литием методом совместного осаждения из растворов затруднительно, при этом термическая обработка в процессе синтеза не влияет на результат. Предложено использовать совместное допирование материала литием и церием, при этом не менее 0,25 % ат. Li включается в структуру ГА. Разработанная методика может быть использована для определения лития и кальция с применением пламенного фотометра ПФА-378 на всех этапах синтеза новых материалов на основе ГА.

Ключевые слова: керамика на основе фосфатов кальция; литий; определение; эмиссионная фотометрия пламени.

QUANTIFICATION OF LITHIUM AND CALCIUM IN NOVEL HYDROXYAPATITE-BASED MATERIALS FOR OSTEOPLASTY USING FLAME PHOTOMETRY

© Alla A. Fomina,¹ Anna Yu. Demina,¹ Nadezhda A. Andreeva,¹ Tatiyana N. Penkina,¹
Nataliya V. Petrakova,¹ Dariya G. Filatova^{2*}

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia.

² Lomonosov Moscow State University, 1-3, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Received April 10, 2024. Revised April 10, 2024. Accepted April 25, 2024.

A method for quantification of lithium additives and calcium as a sample base component during synthesis of new materials based on hydroxyapatites (HA) using flame atomic emission spectroscopy is proposed to reveal a connection in the chain “synthesis conditions — composition — functional properties.” Ceramic samples were obtained by co-deposition using Li carbonate and calcination at 1300 °C. The materials were synthesized with a lithium content of 0.25 to 1 at.%, some of the samples were synthesized with the co-addition of cerium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ from 0.25 to 1 at.%. The method of additives and reference solutions were used to determine Li in HA samples. The determination of calcium was carried out in separate aliquots after 50-fold dilution. It is shown that the determination of lithium at concentrations of 0.1 mg/liter by flame photometry in hydroxyapatite solutions is possible with S_r of 0.1. It is shown that it is difficult to dope the material with lithium by co-precipitation from solutions, while heat treatment during synthesis does not affect the result. It is proposed to use joint doping of the material with lithium and cerium, while at least 0.25 at.% Li is included in the HA structure. The developed

technique can be used to determine lithium and calcium using a flame photometer PFA 378 at all stages of the synthesis of new materials based on HA.

Keywords: calcium phosphate ceramics; lithium; determination; flame photometry; lithium-doped calcium phosphates.

Введение

Включение легирующих ионов металлов в синтетические материалы для остеопластики на основе фосфатов кальция, в частности, гидроксиапатитов (ГА), может обеспечить безопасную и эффективную доставку добавок в организм и ускорить заживление костной ткани. Структура апатитов допускает большие вариации состава, включая частичное или полное замещение как катионных, так и анионных центров, образование нестехиометрических форм и твердых растворов. Более половины встречающихся в природе элементов могут быть размещены в структуре апатита [1, 2]. Показано, что ионы, например, лития, цинка, магния, марганца, кремния, стронция усиливают остеогенез и неоваскуляризацию [3]. В последнее время литий активно изучают в качестве легирующего элемента материалов для остеопластики, поскольку его ионы играют существенную роль в остеогенезе [4]. Кроме того, добавки лития обеспечивают гемосовместимость, антимикробное действие и биорезорбируемость костных имплантатов [5 – 8], а также ингибируют апоптоз [9]. При этом литий представляет потенциальную опасность для организма человека из-за узкого терапевтического индекса [10, 11]. Таким образом, необходим поиск подходов к экспрессному и точному определению лития в новых биосовместимых материалах на основе ГА. Для определения химического состава и количественного соотношения компонентов на поверхности твердых ГА чаще используют электронную микроскопию в сочетании с локальным энергодисперсионным анализом (ЭДА, EDX) [2, 12 – 15]. При этом на точность количественного анализа влияют состояние поверхности и пористость образца, микронеоднородность, плотность материала, количество добавки. Часть факторов можно учесть, используя стандартные образцы состава, однако для новых материалов такие образцы отсутствуют. Реже для характеристики таких материалов применяют методы рентгеновской дифракции [16]. Следует отметить, что в данном случае подтверждается только входжение лития в структуру ГА, содержание добавки в материале оценивается как введенное при синтезе. В растворах материалов для костной пластики литий определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой по водным растворам сравнения [17]. Описано определение лития, фосфора, кальция в растворах композитов методом ИСП-МС [2, 18]. Следует отметить, что

определение лития и кальция этим методом затруднено из-за наложения пиков аргона и кальция, а также малой массы лития. Определение лития методом ИСП-АЭС представляется более удобным и достаточно чувствительным, предел определения составляет 0,1 мг/л [19, 20]. Воспроизводимость результатов определения лития можно улучшить с использованием хорошо известного метода эмиссионной фотометрии пламени. Этот метод применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов в биологических жидкостях [21, 22], однако подходы к определению лития в материалах для остеопластики на основе фосфатов кальция не описаны. Цель настоящей работы — разработка методики определения добавок лития и компонента основы пробы — кальция на всех этапах синтеза новых материалов на основе ГА с применением пламенного фотометра ПФА-378 для установления связи «условия синтеза – состав – функциональные свойства».

Экспериментальная часть

Образцы керамики были получены методом совместного осаждения с использованием нитрата, а также карбоната лития и прокаливанием при 1300 °C по методике [23]. Синтезировали образцы с содержанием лития от 0,25 до 1 % ат., часть образцов — с совместным добавлением от 0,25 до 1 % ат. церия в виде $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Растворы образцов получены после разложения в HCl (1:1) с добавлением 2 – 3 капель HNO_3 при нагревании. Растворы разбавляли деионизированной водой. Для анализа использовали пламенный фотометр ПФА-378 с пламенем пропан – бутан – воздух. Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные растворы лития с концентрациями 0,1 – 10,0 мг/л и кальция — 1 – 300 мг/л. Для изучения влияния основы пробы на определение лития готовили модельные растворы, содержащие 50 – 300 мг/л Са и 25 – 150 мг/л Р.

Определение лития проводили на длине волны 670,8 нм, а Са — 622 нм.

Обсуждение результатов

При анализе чистых стандартных растворов найдено, что предел определения лития, рассчитанный как 10 ПО по 3S-критерию, составляет 0,1 мг/л, кальция — 8 мг/л.

При анализе модельных растворов установлено, что совместное присутствие макроколичеств Са (от 150 до 300 мкг/л) и Р (от 50 до 150 мкг/л) приводит к завышению результатов определения лития на 15 %, что, вероятно, связано с эффектом матрицы, при котором равновесие ионизации аналита смещается в сторону образования свободных атомов. Разбавление растворов для снижения влияния основы пробы неприменимо из-за недостаточной чувствительности метода для определения лития, поэтому использовали метод добавок и адекватные растворы сравнения. Определение кальция проводили в отдельных аликвотах после разбавления в 50 раз. Результаты определения лития и кальция в синтезированных образцах керамики в разных условиях представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, определение лития на уровне концентраций 0,1 мг/л методом фотометрии пламени в растворах гидроксиапатитов возможно с S_r 0,1. При этом для правильного определения лития необходимы применение метода добавок и построение градуировочного графика с использованием адекватных растворов сравнения на основе Са и Р. Правильность определения лития и кальция подтверждена при анализе растворов методом ИСП-АЭС, определение проводили методом добавок по адекватным растворам сравнения, рассчитанное значение S_r составило 0,17. Отмечено, что воспроизводимость определения аналитов в пламени выше. Показано, что допировать материал литием методом со-

вместного осаждения из растворов не удалось, при этом термическая обработка в процессе синтеза не влияет на результат. При анализе фильтратов методом фотометрии пламени установлено, что введенный литий находится в этих растворах. Следует отметить, что данных об успешном введении лития в структуру ГА недостаточно. Так, авторы работы [16] считают, что апатитовая структура, принадлежащая ГА, полностью трансформировалась в фазу $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$ с добавлением Li при синтезе золь-гель методом, но не смогли идентифицировать литий в материале методом ЭДРЭС. Замещение крупных катионных позиций ГА без образования вакансий в сочетании со стабильностью полученной структуры возможно для крупных заместителей, например, висмут – натрий [24]. Нами предложено использовать совместное допирование материала литием и церием. При синтезе Ce^{3+} замещает кальций в структуре апатита с появлением катионной вакансии, образующаяся при этом неустойчивая структура стабилизируется катионом Li^+ . Установлено, что при введении 0,25 и 0,5 % ат. Се удается допировать ГА 0,25 и 0,45 % ат. лития соответственно (табл. 2).

Заключение

Предложен подход к определению лития и кальция в новых материалах на основе гидроксиапатитов для остеопластики методом эмиссионной фотометрии пламени. Согласно получен-

Таблица 1. Результаты определения Са и Li методом эмиссионной фотометрии пламени ($n = 5$; $P = 0,95$)
Table 1. Results of Ca and Li determination by flame photometry ($n = 5$; $P = 0.95$)

Образец ГА	Заложено Li/Ca, % ат.	Найдено в растворе, мг/л		Рассчитано в образце Li/Ca, % ат.
		Li	Ca	
После термообработки	0,25	0,13 ± 0,01	148 ± 7	0,01
	0,5	0,20 ± 0,01	113 ± 6	0,02
	1,0	0,11 ± 0,01	120 ± 6	0,01
До термообработки	0,25	0,15 ± 0,01	86 ± 3	0,02
	0,5	0,23 ± 0,01	260 ± 10	0,01
	1,0	0,16 ± 0,01	92 ± 5	0,02

Таблица 2. Результаты определения Са и Li методом эмиссионной фотометрии пламени ($n = 5$; $P = 0,95$)
Table 2. Results of Ca and Li determination by flame photometry ($n = 5$; $P = 0.95$)

Добавка Се, % ат.	Заложено, Li/Ca, % ат.	Найдено в растворе, мг/л		Рассчитано в образце Li/Ca, % ат.
		Li	Ca	
0,25	0,25	0,10 ± 0,01	114 ± 6	0,01
0,5	0,5	0,10 ± 0,01	120 ± 6	0,01
1,0	1,0	0,22 ± 0,01	126 ± 7	0,02
0,25	2,5	1,3 ± 0,1	60 ± 4	0,25
0,5	2,5	3,7 ± 0,3	95 ± 4	0,45

ным данным, правильное определение лития на уровне концентраций 0,1 мг/л этим методом в растворах ГА возможно с S_r 0,1. При этом для правильного определения лития необходимо применять метод добавок и построение градуировочного графика с использованием модельных растворов на основе Са и Р. Установлено, что допировать материал литием методом совместного осаждения из растворов не удалось, при этом термическая обработка осадка в процессе синтеза не влияет на результат. Предложено использовать совместное допирование материала литием и церием: показано, что введение в раствор 0,25 и 0,5 % ат. Се позволяет допировать ГА 0,25 и 0,45 % ат. лития соответственно.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00640, <https://rscf.ru/project/23-23-00640>, при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды»

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Ptáček P. Apatites and their Synthetic Analogues — Synthesis, Structure, Properties and Applications. Chapter 6. Substituents and Dopants in the Structure of Apatite. Intech Open, 2016. DOI: 10.5772/62213
2. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review / *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 9203 – 9231. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316
3. Bose S., Fielding G., Tarafder S., Bandyopadhyay A. Understanding of dopant-induced osteogenesis and angiogenesis in calcium phosphate ceramics / *Trends Biotechnol.* 2013. Vol. 31. N 10. P. 594 – 605. DOI: 10.1016/j.tibtech.2013.06.005
4. Wang W., Wei J., Lei D., et al. 3D printing of lithium osteogenic bioactive composite scaffold for enhanced bone regeneration / *Composites, Part B.* 2023. Vol. 256. 110641. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110641
5. Panda S., Biswas Ch. K., Paul S. A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering / *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 28122 – 28144. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.100
6. Wang Y. P., Yang X., Qin H., et al. In vitro study on the degradation of Lithium-doped hydroxyapatite for bone tissue engineering scaffold / *Mater. Sci. Eng., C.* 2016. Vol. 66. P. 185 – 192. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.065
7. Drdlik D., Slama M., Hadraba H., et al. Physical, mechanical, and biological properties of electrophoretically deposited lithium-doped calcium phosphates / *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. N 3. P. 2884 – 2891. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.035
8. Duta L., Chifiriuc M. C., Popescu-Pelin G., et al. Pulsed Laser Deposited Biocompatible Lithium-Doped Hydroxyapatite Coatings with Antimicrobial Activity / *Coatings.* 2019. Vol. 9. N 1. 54. DOI: 10.3390/coatings9010054
9. Alicka M., Sobierajska P., Kornicka K., et al. Lithium ions (Li^+) and nanohydroxyapatite (nHAp) doped with Li^+ enhance expression of late osteogenic markers in adipose-derived stem cells. Potential theranostic application of nHAp doped with Li^+ and co-doped with europium (III) and samarium (III) ions / *Mater. Sci. Eng., C.* 2019. Vol. 99. P. 1257 – 1273. DOI: 10.1016/j.msec.2019.02.073
10. Cipriani A., Pretty H., Hawton K., Geddes J. R. Lithium in the prevention of suicidal behavior and all-cause mortality in patients with mood disorders: a systematic review of randomized trials / *Am. J. Psychiatry.* 2005. Vol. 162. P. 1805 – 1819. DOI: 10.1176/appi.ajp.162.10.1805
11. Bernard A. Lithium / *Handbook on the Toxicology of Metals*, G. F. Nordberg, M. Costa, Eds. Chapter 20. — Academic Press, 2022. P. 495 – 500. DOI: 10.1016/B978-0-12-822946-0.00018-0
12. Jia B., Hao D., Qiao F., et al. Metal-doped bioceramic nanopowders with tunable structural properties aimed at enhancing bone density: Rapid synthesis and modeling / *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. N 18. Part A. P. 28064 – 28083. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.301
13. Kolekar Tanaji V., Bandgar Sneha S., Yadav Hemraj M., et al. Hemolytic and biological assessment of lithium substituted hydroxyapatite nanoparticles for L929 and Hela cervical cancer cells / *Inorg. Chem. Commun.* 2022. Vol. 137. 109172. DOI: 10.1016/j.inoche.2021.109172
14. Popescu A. C., Florian P. E., Stan G. E., et al. Physical-chemical characterization and biological assessment of simple and lithium-doped biological-derived hydroxyapatite thin films for a new generation of metallic implants / *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 439. P. 724 – 735. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.008
15. Badran H., Yahia I. S., Hamdy Mohamed S., Awwad N. S. Lithium-doped hydroxyapatite nano-composites: Synthesis, characterization, gamma attenuation coefficient and dielectric properties / *Radiat. Phys. Chem.* 2017. Vol. 130. P. 85 – 91. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.08.001
16. Kaygil O., Keser S., Ates T., Yakuphanoglu F. Synthesis and characterization of lithium calcium phosphate ceramics / *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. N 7. P. 7779 – 7785. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.03.037
17. Salam N., Gibson I. R. Lithium ion doped carbonated hydroxyapatite compositions: Synthesis, physicochemical characterisation and effect on osteogenic response in vitro / *Biomater. Adv.* 2022. Vol. 140. 213068. DOI: 10.1016/j.bioadv.2022.213068
18. Hurle K., Mai F. R., Ribeiro V. P., et al. Osteogenic lithium-doped brushite cements for bone regeneration / *Bioact. Mater.* 2022. Vol. 16. P. 403 – 417. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.12.025
19. Marycz K., Sobierajska P., Smieszek A., et al. Li^+ activated nanohydroxyapatite doped with Eu^{3+} ions enhances proliferative activity and viability of human stem progenitor cells of adipose tissue and olfactory ensheathing cells. Further perspective of nHAP: Li^+ , Eu^{3+} application in theranostics / *Mater. Sci. Eng., C.* 2017. Vol. 78. P. 151 – 162. DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.041
20. Lewen N., Nugent D. The use of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) in the determination of lithium in cleaning validation swabs / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2010. Vol. 52. P. 652 – 655. DOI: 10.1016/j.jpba.2010.02.015
21. Aljerf L., Mashlah A. Characterization and validation of candidate reference methods for the determination of calcium and magnesium in biological fluids / *Microchem. J.* 2017. Vol. 132. P. 411 – 421. DOI: 10.1016/j.microc.2017.03.001
22. Pickett E. E., Hawkins J. L. Determination of lithium in small-animal tissues at physiological levels by flame emission photometry / *Anal. Biochem.* 1981. Vol. 112. N 2. P. 213 – 218. DOI: 10.1016/0003-2697(81)90283-9
23. Nikitina Y. O., Petrakova N. V., Lysenkov A. S., et al. Cerium-containing hydroxyapatites with luminescent properties / *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Vol. 66. N 8. P. 1067 – 1072. DOI: 10.1134/S0036023621080179
24. Belokoneva E. L., Volkov A. S., Dimitrova O. V., et al. Hydrothermally synthesized first acentric apatite $(\text{Bi}_5\text{Na}_5)[\text{PO}_4]_6\text{Cl}_2$ with wide Bi-Na isomorphism and doubled c-axis / *New J. Chem.* 2024. N 17. DOI: 10.1039/D4NJ00480A

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-27-35>

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ПИРОДЕКСТРИНИЗАЦИИ КРАХМАЛА МЕТОДОМ БИНАРНОЙ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ

© Сергей Валерьевич Арасланкин^{1,2*}, Михаил Владимирович Щанкин²,
Екатерина Николаевна Головина³, Оксана Валентиновна Нипрук⁴,
Анна Анатольевна Губина¹

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Россия, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68; *e-mail: araslankin@bk.ru

² ООО «Экспонента», Россия, 431448, г. Рузаевка, ул. Станиславского, д. 26А.

³ АО «Рухиммаш», Россия, 431440, г. Рузаевка.

⁴ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23.

*Статья поступила 25 января 2024 г. Поступила после доработки 29 февраля 2024 г.
Принята к публикации 27 марта 2024 г.*

Пиродекстрины, широко используемые в промышленности, получают путем термической деструкции крахмала при отсутствии катализатора. Вязкость и растворимость полученных пиродекстринов определяются степенью пиродекстринизации крахмала, которую обычно оценивают визуально по интенсивности цвета продуктов реакции. В работе обобщены сведения о механизме пиродекстринизации крахмала, рассмотрено влияние температуры и времени нагревания на интенсивность цвета получаемых декстринов. Предложено использовать метод бинарной цифровой цветометрии для измерения уровня бинаризации декстринов, на основании полученных значений с учетом ряда допущений оценивали степень пиродекстринизации крахмала. Двухфакторным дисперсионным анализом установлена значимость влияния температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала α_0 . Методом множественной корреляции получено уравнение зависимости α_0 от данных параметров. Построена диаграмма изотермической пиродекстринизации крахмала, характеризующая условия получения декстринов с различной степенью пиродекстринизации. Результаты, приведенные в настоящей работе, могут быть использованы для контроля процесса пиродекстринизации крахмала.

Ключевые слова: пиродекстрины; бинарная цифровая цветометрия; уровень бинаризации; дисперсионный анализ; множественная регрессия.

EVALUATION OF THE DEGREE OF STARCH PYRODEXTRINIZATION BY BINARY DIGITAL IMAGE COLORIMETRY

© Sergey V. Araslankin,^{1,2*} Mikhail V. Shchankin,² Ekaterina N. Golovina,³
Oksana V. Nipruk,⁴ Anna A. Gubina¹

¹ National Research Ogarev Mordovia State University, 68, Bolshevistskaya ul., Saransk, 430005, Russia;
*e-mail: araslankin@bk.ru

² LLC "Exponenta", 26A, Stanislavskaya ul., Ruzaevka, 431448, Russia.

³ JSC "Ruzkhimmash", Ruzaevka, 431440, Russia.

⁴ Lobachevsky Nizhny Novgorod National Research State University, 23, Gagarina prosp., Nizhny Novgorod, 603022, Russia.

Received January 25, 2024. Revised February 29, 2024. Accepted March 27, 2024.

Dextrins are widely used in the food, textile, paper, mining, chemical and pharmaceutical industries. Pyrodextrin is one of the most known representatives of these materials. Its production is based on the heat treatment of starch in the absence of a catalyst. A significant demand for pyrodextrin, as well as an increase in the scope of its application, necessitates the improvement of existing methods of quality control of this material. The main parameter characterizing the solubility, viscosity and intensity of color is the degree of starch pyrodextrinization. The evaluation of this parameter in conditions of industrial production is carried out by visual observation. The use of such organoleptic methods leads to significant measurement errors. In this study, we have summarized information about the mechanism of starch pyrodextrinization, and considered the effect of the temperature and heating time on the color intensity of the resulting dextrins. A method of binary digital image colorimetry is proposed to be used for assessing the degree of starch pyrodextrinization, i.e., to measure the level of binarization of dextrins with subsequent determination of this parameter, taking into account the initial assumptions. The possibility of using a specialized software for quantitative analysis of images for the purpose of their transformation and

subsequent determination of the binarization level of the studied dextrans is shown. The significance of the effect of temperature and heating time on the degree of starch pyrodextrinization was shown by analysis of variance (ANOVA). The mathematical description of the dependence of these parameters was obtained by multiple regression. The results presented in the study confirm the applicability of binary digital image colorimetry to assessing the degree of starch pyrodextrinization and process control.

Keywords: pyrodextrin; binary digital image colorimetry; binarization level; ANOVA; multiple regression.

Введение

Декстрины находят широкое применение в пищевой, текстильной, бумажной, горнодобывающей, химической и фармацевтической промышленности. Получение пиродекстринов основано на термической обработке крахмала при отсутствии катализатора [1]: процесс характеризуется относительно низкими энергетическими затратами и простотой аппаратного оформления, а отсутствие катализаторов позволяет использовать пиродекстрины в пищевой и фармацевтической отраслях [2].

Нагревание крахмала сопровождается протеканием ряда химических реакций, связанных с его деструкцией. На сегодняшний день процессы, связанные с пиродекстринизацией, в полной мере не изучены. В ряде работ [3, 4] сообщается о различных реакциях, протекающих в ходе термической обработки крахмала. Анализ литературных данных [5 – 8] позволяет обобщить существующие сведения о механизме пиродекстринизации крахмала.

На рис. 1 показаны наиболее вероятные направления химических реакций, связанных с расщеплением гликозидной связи ($1 \rightarrow 4$), в процессе термической обработки крахмала (1) при температуре около 200°C в отсутствие катализатора.

Первое направление (I) — гомолитическое расщепление, в результате которого образуется свободный гликозильный радикал 2, который может реагировать внутримолекулярно с образованием левоглюкозановой концевой группы 5 или взаимодействовать с ОН-группой другого α -D-глюкопиранозного фрагмента крахмала 4, образуя 6-O- β -D- и 6-O- α -D-глюкопиранозил-D-глюкопиранозные фрагменты 6 и 7 соответственно. Стоит учитывать, что существует вероятность присоединения двух свободных гликозильных радикалов 2 в реакции обрыва цепи с образованием ковалентной связи между атомами C-1 разных глюकोпиранозных фрагментов. Поскольку количество α -D-глюкопиранозных фрагментов намного выше, чем гликозильных радикалов, вероятность протекания реакции обрыва цепи незначительна [8].

Второе направление (II) пиродекстринизации — гетеролитическое расщепление гликозидной связи ($1 \rightarrow 4$) с образованием циклического

карбокатиона 3 и нередуцирующего звена макромолекулы. Данный процесс осуществляется под действием иона гидроксония путем протонирования гликозидной связи и ее последующего гетеролитического расщепления. На этапе разрыва гликозидной связи происходит изменение конформации пиранозного цикла из «кресла» в «полукресло». Ион карбоксона 3 стабилизируется за счет переноса части заряда от атома C-1 на атом кислорода пиранозного цикла. Данное обстоятельство объясняет разрыв гликозидной связи со стороны атома C-1. Образовавшийся ион карбоксона может реагировать двумя способами: во-первых, взаимодействие с ОН-группами в положении атомов C-2, C-3 или C-6 внутримолекулярно или с другими фрагментами молекул с образованием гликозидных связей ($1 \rightarrow 2$), ($1 \rightarrow 3$) и ($1 \rightarrow 6$). Исходя из стереохимических представлений предпочтительно образование связей ($1 \rightarrow 6$), что подтверждается данными работ [3 – 5]. Второй способ заключается во внутримолекулярном взаимодействии карбокатиона с образованием 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозной (левоглюкозановой) концевой группы 5 и ее возможном взаимодействии с α -D-глюкопиранозным фрагментом крахмала 4 [7, 9].

Следует отметить, что процесс пиродекстринизации напрямую связан с изменением интенсивности цвета декстрина [6, 10 – 12] и определяется двумя факторами — температурой и временем протекания. Исходя из этого следует, что протекание процесса пиродекстринизации можно оценивать на основании интенсивности цвета декстрина.

В настоящее время в условиях промышленности степень пиродекстринизации крахмала оценивают по интенсивности цвета декстрина путем визуального наблюдения [13, 14]. Использование данного способа приводит к значительным ошибкам измерений и, как следствие, к низкой контролируемости производственного процесса. Данное обстоятельство является причиной значительного варьирования показателей качества декстрина в процессе его промышленного выпуска. В связи с этим совершенствование методов оценки степени пиродекстринизации крахмала с учетом простоты и скорости реализации измерительных процедур является актуальной задачей.

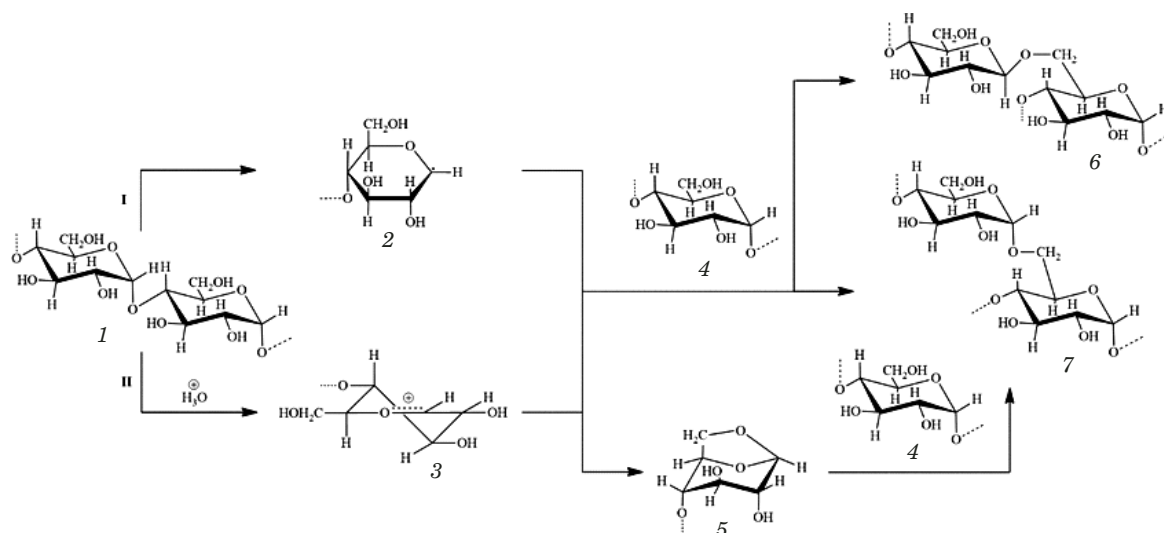


Рис. 1. Механизм пиродекстринизации: I — гомолитическое расщепление гликозидной связи (1 → 4) с образованием свободного гликозильного радикала; II — гетеролитическое расщепление гликозидной связи (1 → 4) с образованием циклического карбокатиона и нередуцирующего звена макромолекулы (1 — структурный фрагмент крахмала; 2 — гликозильный радикал; 3 — резонансно-стабилизированный карбокатион (карбоксоион); 4 — α-D-глюкопиранозный фрагмент крахмала; 5 — 1,6-ангидро-β-D-глюкопиранозная (левоглюкозановая) концевая группа; 6 — 6-O-β-D-глюкопиранозил-D-глюкопиранозный (гентиобиозный) фрагмент; 7 — 6-O-α-D-глюкопиранозил-D-глюкопиранозный (изомальтозный) фрагмент)

Fig. 1. Mechanism of pyrodextrinization: I — homolytic fission of the (1 → 4) glycosidic bond resulting in the formation of a glucosyl free radical; II — heterolytic fission of the (1 → 4) glycosidic bond resulting in the formation of a cyclic carbocation and a non-reducing unit of the macromolecule (1 — structural fragment of starch; 2 — glucosyl free radical; 3 — stabilized carbocation (carboxonium ion); 4 — α-D-glucopyranose fragment of starch; 5 — 1,6-anhydro-β-D-glucopyranose (levoglucosan) terminal; 6 — 6-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranose (gentiobiose) fragment; 7 — 6-O-α-D-glucopyranosyl-D-glucopyranose (isomaltose) fragment)

Экспериментальная часть

В данной работе для оценки степени пиродекстринизации крахмала использовали метод бинарной цифровой цветометрии [15, 16] — метод измерения интенсивности цвета объекта с использованием цифровых устройств и программных средств, позволяющих получить бинарное изображение с пороговым разделением интенсивностей пикселей растрового изображения.

Объектами исследования были пиродекстрины, полученные путем термической обработки кукурузного крахмала, соответствующего высшему сорту по ГОСТ 32159–2013. Навески крахмала массой 50 г, взвешенные на аналитических весах Vibra HT-124RCE (Япония) специального класса точности с дискретностью 0,1 мг, помещали в фарфоровые чаши. Три чаши, содержащие одинаковые по массе навески крахмала, переносили в предварительно нагретый до 120° С сушильный шкаф Nabertherm TR-60 (Германия). Длительность выдерживания составляла 60 мин. По окончании процесса полученные образцы пиродекстрина извлекали и охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе над безводным хлоридом кальция. Процесс повторяли с использованием новых навесок кукурузного крахмала, увеличивая в каждом случае длительность выдерживания на 30 мин. Максимальная длительность вы-

держивания составляла 300 мин. Затем вышеописанную процедуру повторяли при 140, 160, 180 и 200 °С.

В качестве устройства для получения изображений поверхности образцов пиродекстрина использовали камеру смартфона Samsung Galaxy Note 9 (Вьетнам). Цветовое преобразование изображений и определение уровня бинаризации осуществляли с применением инструментов программного продукта NEXSYS ImageExpert Pro 3. Полученные изображения в цветовой модели RGB представляли собой фотографии выровненной поверхности исследуемых образцов в фарфоровой чаше. Изображения переносили в поле указанного программного средства и в панели инструментов для проведения измерений выделяли область изображения для последующего анализа. Затем в панели инструментов для преобразования изображений выбирали представление изображения в заданной палитре. В открывшемся окне отмечали цветовые фильтры для перевода изображения в оттенки серого (рис. 2). Данные действия упрощали проведение последующего анализа изображений и приводили к снижению уровня шума с получением более воспроизводимых результатов. Далее в панели инструментов для преобразования изображений выбирали бинаризацию по заданному уровню.

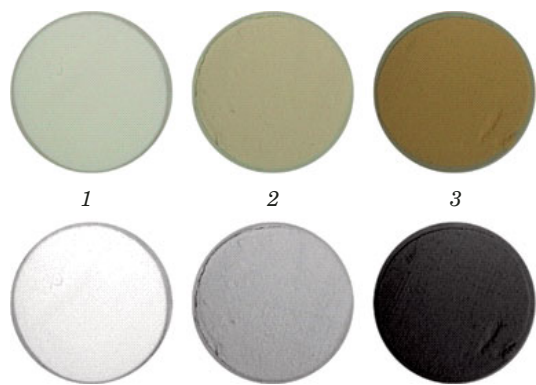


Рис. 2. Исходные и преобразованные изображения анализируемых материалов: 1 — крахмал в начальный момент времени; 2 — пиродекстрин, полученный при 200 °С и времени нагрева 90 мин; 3 — пиродекстрин с максимальной интенсивностью цвета, полученный при 200 °С

Fig. 2. Original and converted images of materials under study: 1 — starch at the initial time; 2 — pyrodextrin obtained at 200°C, heating time 90 min; 3 — dextrin with the maximum color intensity obtained at 200°C

Указанная процедура позволила провести пороговое разделение интенсивностей растрового изображения с получением бинарного изображения, содержащего только черный и белый цвета.

В ходе бинаризации всем пикселям, значения интенсивности которых превышали уровень бинаризации, присваивалось значение 255 (белый цвет), остальным — 0 (черный). В открывшемся окне отображался пороговый уровень бинаризации, результаты определения которого для каждого образца представлены в табл. 1.

Далее полученные данные подвергали статистической обработке. Провели проверку подозрительных результатов на наличие грубых ошибок измерений, в качестве которых использовали предельные значения уровня бинаризации ($\zeta_{ij\text{под}}$) в выборке по параллельным измерениям, путем сравнения табулированного значения критерия исключения грубой ошибки со значением, рассчитанным в соответствии с выражением [17]:

$$r_{iju} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{|\zeta_{ij\text{под}} - \bar{\zeta}_{ij}|}{S_{ij}}}, \tag{1}$$

где r_{iju} — критерий исключения грубой ошибки для u -го параллельного измерения уровня бинаризации пиродекстрина, полученного при i -й температуре и j -м времени нагревания; $\zeta_{ij\text{под}}$ — подозрительный результат измерения уровня бинаризации пиродекстрина, полученного при i -й температуре и j -м времени нагревания; $\bar{\zeta}_{ij}$ — среднее значение уровня бинаризации по параллельным измерениям, соответствующее i -й температуре и j -му времени нагревания; S_{ij} — ошибка воспроизводимости результатов параллельных измерений, соответствующих i -й температуре и j -му времени нагревания.

Степень пиродекстринизации (α_{iju}) есть величина, равная отношению количества пиродекстринизированного крахмала в момент времени t к количеству крахмала в начальный момент времени ($t = 0$). Взаимосвязь данной величины и

Таблица 1. Уровень бинаризации (ξ_{iju}) исследуемых образцов пиродекстрина

Table 1. The binarization level (ξ_{iju}) of pyrodextrin samples

$t, ^\circ\text{C}$	Время нагревания, τ , мин								
	60	90	120	150	180	210	240	270	300
120	200	200	200	200	200	199	199	200	201
	200	200	200	201	200	200	200	199	200
	200	201	200	200	199	200	199	200	200
140	200	200	200	199	200	201	200	200	200
	201	200	200	200	200	200	201	200	200
	200	200	200	199	200	200	199	200	200
160	199	198	198	198	197	196	194	192	183
	200	199	199	199	198	195	194	192	183
	200	199	199	199	197	195	195	193	183
180	190	187	186	185	178	172	166	156	138
	190	186	186	185	177	173	165	157	138
	190	186	187	184	177	173	165	157	139
200	137	136	130	125	125	114	108	102	87
	137	136	129	125	125	116	109	103	87
	137	136	130	124	126	115	109	102	88

уровня бинаризации может быть представлена формулой:

$$\alpha_{iju} = (\zeta_0 - \zeta_{iju}) / (\zeta_0 - \zeta_\infty), \quad (2)$$

где α_{iju} — уровень бинаризации пиродекстрина, полученного при i -й температуре, j -м времени нагревания для u -го параллельного измерения; ζ_0 — уровень бинаризации крахмала в начальный момент времени ($\tau = 0$); ζ_∞ — уровень бинаризации при степени пиродекстринизации крахмала, стремящейся к единице.

Необходимо отметить, что выражение (2) справедливо при следующих допущениях:

1) степень пиродекстринизации крахмала прямо пропорциональна интенсивности цвета получаемого декстрина;

2) по окончании процесса пиродекстринизации последующее воздействие не оказывает влияния на интенсивность цвета декстрина;

3) при степени пиродекстринизации крахмала, равной единице, достигается максимально возможная интенсивность цвета получаемого декстрина.

Вычисление значений степени пиродекстринизации в соответствии с выражением (2) осложнено трудностями количественного определения величины ζ_∞ , связанными с проблемой определения интенсивности цвета декстрина, отвечающей полной пиродекстринизации крахмала. Таким образом, выражение (2) было преобразовано к следующему виду:

$$\alpha_{iju} = \alpha_{0iju} C, \quad (3)$$

где $\alpha_{0iju} = (\zeta_0 - \zeta_{iju}) / \zeta_0$ — оценка степени пиродекстринизации крахмала при i -й температуре, j -м времени нагревания для u -го параллельного измерения; $C = \zeta_0 / (\zeta_0 - \zeta_\infty)$ — константа, зависящая от уровня бинаризации крахмала в начальный момент времени и декстрина со степенью пиродекстринизации, стремящейся к единице.

Так как константа C не зависит от температуры и времени проведения процесса, в данной работе для оценки степени пиродекстринизации крахмала использовали величину α_{0iju} .

Значимость влияния температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала устанавливали посредством двухфакторного дисперсионного анализа с учетом взаимодействия факторов в соответствии с выражениями:

$$s_t^2 = \frac{1}{108} \left[\sum_{i=1}^5 \left(\sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right], \quad (4)$$

$$s_\tau^2 = \frac{1}{120} \left[\sum_{j=1}^9 \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{9} \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right], \quad (5)$$

$$s_{t\tau}^2 = \frac{1}{96} \left[\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \left(\sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 - \frac{1}{45} \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right] -$$

$$- \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2} s_t^2 + s_\tau^2 \right), \quad (6)$$

$$s_{\text{ош}}^2 = \frac{1}{90} \left[\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \left(\sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где s_t^2 , s_τ^2 , $s_{t\tau}^2$, $s_{\text{ош}}^2$ — выборочные дисперсии, характеризующие вклад фактора температуры, времени, взаимодействия и случайности соответственно.

В данной работе для получения количественных зависимостей оценки степени пиродекстринизации крахмала от температуры и времени применяли множественную нелинейную регрессию. В качестве нелинейных моделей рассматривали степенную функцию и полином 3-й степени:

$$\alpha_0 = a_0 t^{a_1} \tau^{a_2}, \quad (8)$$

$$\alpha_0 = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 +$$

$$+ b_4 \tau + b_5 \tau^2 + b_6 \tau^3. \quad (9)$$

Выбор указанных моделей обусловлен получением соответствующих зависимостей в рамках однофакторного анализа данных, описание которых представлено ниже.

Первоначально проводили линеаризацию указанных зависимостей: в случае степенной функции — путем логарифмирования, для полинома 3-й степени — заменой переменных $x_1 = t$, $x_2 = t^2$, $x_3 = t^3$, $x_4 = \tau$, $x_5 = \tau^2$, $x_6 = \tau^3$. Таким образом, были получены уравнения множественной линейной регрессии:

$$\ln \alpha_0 = \ln a_0 + a_1 \ln t + a_2 \ln \tau, \quad (10)$$

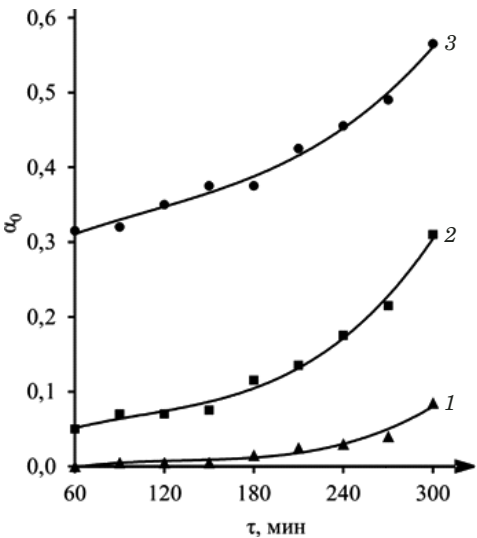


Рис. 3. Зависимости степени пиродекстринизации крахмала от времени при различных температурах нагревания: 1 — 160 °С; 2 — 180 °С; 3 — 200 °С

Fig. 3. Dependence of degree of starch pyrodegradation on the heating time at different temperatures: 1 — 160 °C; 2 — 180 °C; 3 — 200 °C

$$\alpha_0 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6.$$

(11)

Коэффициенты *a* и *b* в указанных уравнениях определяли методом множественной корреляции [17, 18], что позволило найти условия наиболее благоприятного протекания процесса пиродекстринизации.

Обсуждение результатов

Проверка подозрительных результатов измерений уровня бинаризации в соответствии с выражением (1) показала наличие грубых ошибок, которые были исключены из выборки по результатам параллельных измерений в целях повышения точности полученных данных.

На основании численных значений уровня бинаризации (см. табл. 1) оценили степень пиродекстринизации крахмала (α_{0ijl}): на рис. 3 приведены ее зависимости от времени при различных температурах нагревания. Видно, что нагревание

крахмала при 160 °С (см. рис. 3, кривая 1) сопровождается незначительным ростом степени пиродекстринизации, достигающей спустя 300 мин значения 0,085. При температуре 180 °С (см. рис. 3, кривая 2) наблюдается изменение характера зависимости с заметным возрастанием величины α_0 . При 200 °С (см. рис. 3, кривая 3) достигаются максимальные значения степени пиродекстринизации в рамках рассматриваемого интервала времени. Указанные зависимости могут быть представлены в виде уравнений кубической регрессии с $R^2 > 0,95$. Стоит отметить, что при температуре процесса 120 и 140 °С рассчитанные значения α_0 не превышают 0,005. Так как указанные данные принимали значения в рамках ошибки метода, их изменение не учитывали, а значение α_0 для всего рассматриваемого интервала времени было принято равным нулю. Таким образом, можно сделать вывод, что в отсутствие катализатора нагревание крахмала при 200 °С обеспечивает минимальную длительность пиродекстринизации. При этом главным условием протекания данного процесса является температура выше 140 °С.

Для установления значимости влияния температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала проводили двухфакторный дисперсионный анализ с учетом взаимодействия факторов, исходными данными являлись численные значения оценок степени пиродекстринизации крахмала. Выборочные дисперсии, характеризующие вклад факторов температуры, времени, взаимодействия и случайности, вычисляли согласно выражениям (4) – (7) (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в рамках всех рассматриваемых гипотез H_0 дисперсионные отношения значительно превышают критические значения критерия Фишера $F_{0,95}(f_1, f_2)$ при соответствующих степенях свободы. Это опровергает справедливость всех сформулированных нулевых гипотез и подтверждает значимое влияние факторов температуры, времени и их взаимодействия на степень пиродекстринизации крахмала.

Использование метода множественной корреляции позволило определить коэффициенты *a* и

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа
Table 2. The results of ANOVA

Гипотеза H_0	Источник дисперсии	Число степеней свободы f	Выборочная дисперсия s^2	Отношение дисперсий $s^2/s_{\text{ош}}^2$	$F_{0,95}(f_1, f_2)$ [24]
О равенстве средних под влиянием t	t	4	$8,077 \cdot 10^{-1}$	$1,159 \cdot 10^5$	2,473
О равенстве средних под влиянием τ	τ	8	$2,209 \cdot 10^{-2}$	$3,171 \cdot 10^3$	2,043
Об отсутствии взаимодействия t и τ	$t\tau$	32	$5,491 \cdot 10^{-3}$	$7,881 \cdot 10^2$	1,572
	Ошибка	90	$6,967 \cdot 10^{-6}$		

b в уравнениях 8 – 11, а также оценить качество полученных регрессий (табл. 3).

Исходя из численных значений выборочных коэффициентов корреляции, приведенных в табл. 3, следует, что наибольшее воздействие на величину α_0 оказывает температура. В свою очередь, связь времени и α_0 выражена меньше, а в случае температуры и времени полностью отсутствует. Стоит отметить, что влияние друг на друга факторов x_1 и x_2 , x_1 и x_3 , x_2 и x_3 , x_4 и x_5 , x_4 и x_6 , x_5 и x_6 вызвано использованием одного и того же параметра, лежащего в основе соответствующих зависимых переменных x .

Дальнейшую оценку качества уравнений регрессии (10) и (11) проводили на основании численных значений коэффициента множественной корреляции (R) и детерминации (R^2). Для проверки значимости R^2 использовали F -критерий. В случае уравнений (10) и (11) рассчитанные значения критерия Фишера значительно превышают соответствующие им критические значения, что подтверждает возможность использования полученных уравнений для описания влияния температуры и времени на оценку степени пиродекстринизации крахмала. Учитывая, что коэффициент детерминации, полученный для уравнения (11), превышает соответствующий показатель, рассчитанный для уравнения (10), есть основание полагать, что наиболее достоверным математическим описанием процесса пиродекстринизации будет являться зависимость в виде полинома 3-й степени.

Полученная таким образом нелинейная модель множественной регрессии вида $\alpha_0 = f(t, \tau)$ была использована для построения диаграммы изотермической пиродекстринизации крахмала (рис. 4).

На рис. 4 наблюдается 5 областей, характеризующихся определенным интервалом значений величины α_0 . При $\alpha_0 = 0$ отражены условия, в рамках которых отсутствует протекание процес-

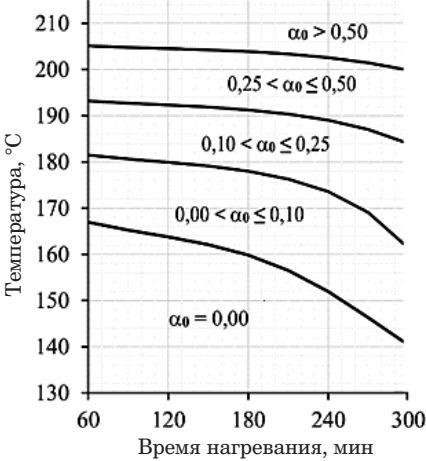


Рис. 4. Диаграмма изотермической пиродекстринизации крахмала

Fig. 4. Diagram of isothermal pyrodextrinization of starch

са пиродекстринизации. Данный вывод следует из выражения (3): любое действительное значение константы C приводит к $\alpha = 0$. В свою очередь, протекание процесса пиродекстринизации становится возможным при температуре выше 140 °С. Стоит учитывать, что для обеспечения протекания рассматриваемого процесса при относительно низкой температуре требуется высокая продолжительность нагревания, и наоборот, высокие значения температуры позволяют сократить длительность нагревания. Значения величины $\alpha_0 \in (0; 0,10]$ характеризуются низкой степенью пиродекстринизации крахмала. На участке от 60 до 300 мин температура находится в интервале 140,4 – 181,5 °С. В случае $\alpha_0 \in (0,10; 0,25]$ температурный интервал составляет 161,4 – 193,2 °С, если $\alpha_0 \in (0,25; 0,50]$ — 184,0 – 205,1 °С. При $\alpha_0 > 0,50$ достигаются относительно высокие значения степени пиродекстринизации крахмала. Определяющим фактором в данном случае

Таблица 3. Результаты множественного корреляционного анализа
Table 3. Results of multiple correlation analysis

Уравнение регрессии	Коэффициенты в уравнении	Выборочные коэффициенты корреляции	Показатели качества регрессии
(8), (10)	$a_0 = 5,789 \cdot 10^{-38}$, $a_1 = 1,501 \cdot 10^1$, $a_2 = 1,065$	$r_{\ln \alpha_0 \ln t}^* = 0,889$, $r_{\ln \alpha_0 \ln \tau}^* = 0,350$, $r_{\ln t \ln \tau}^* = 0,000$	$R = 0,955$, $R^2 = 0,913$, $n = 27$, $m = 2$, $k_1 = 2$, $k_2 = 24$, $F = 125,7$, $F_{0,95}(k_1, k_2) = 3,4028$ [19]
(9), (11)	$b_0 = -1,342 \cdot 10^1$, $b_1 = 2,464 \cdot 10^{-1}$, $b_2 = -1,539 \cdot 10^{-3}$, $b_3 = 3,257 \cdot 10^{-6}$, $b_4 = 6,316 \cdot 10^{-4}$, $b_5 = -3,671 \cdot 10^{-6}$, $b_6 = 1,084 \cdot 10^{-8}$	$r_{\alpha_0 x_1}^* = 0,898$, $r_{\alpha_0 x_2}^* = 0,905$, $r_{\alpha_0 x_3}^* = 0,911$, $r_{\alpha_0 x_4}^* = 0,331$, $r_{\alpha_0 x_5}^* = 0,345$, $r_{\alpha_0 x_6}^* = 0,348$, $r_{x_1 x_2}^* = 0,999$, $r_{x_1 x_3}^* = 0,998$, $r_{x_1 x_4}^* = 0,000$, $r_{x_1 x_5}^* = 0,000$, $r_{x_1 x_6}^* = 0,000$, $r_{x_2 x_3}^* = 0,999$, $r_{x_2 x_4}^* = 0,000$, $r_{x_2 x_5}^* = 0,000$, $r_{x_2 x_6}^* = 0,000$, $r_{x_3 x_4}^* = 0,000$, $r_{x_3 x_5}^* = 0,000$, $r_{x_3 x_6}^* = 0,000$, $r_{x_4 x_5}^* = 0,983$, $r_{x_4 x_6}^* = 0,946$, $r_{x_5 x_6}^* = 0,989$	$R = 0,994$, $R^2 = 0,987$, $n = 27$, $m = 6$, $k_1 = 6$, $k_2 = 20$, $F = 254,9$, $F_{0,95}(k_1, k_2) = 2,5990$ [19]

Примечание: n — количество опытов; m — число факторов; $k_1 = m$; $k_2 = n - m - 1$.

является температура, которая должна составлять более 199,9 °C.

Таким образом, диаграмма, показанная на рис. 4, отражает условия получения декстринов с различной степенью пиродекстринизации и может быть использована в промышленности при определении условий термической обработки крахмала в отсутствие катализаторов.

Заключение

Широкое распространение промышленного способа получения декстринов путем термической обработки крахмала при отсутствии катализатора определяет необходимость совершенствования существующих методов контроля показателей качества указанных материалов. В данном случае оценка завершенности промышленного процесса возможна посредством контроля степени пиродекстринизации крахмала. Учитывая связь этого параметра с интенсивностью цвета декстрина, в настоящей работе рассмотрено использование метода бинарной цифровой цветометрии для оценки степени пиродекстринизации. Интенсивность цвета оценивали путем измерения уровня бинаризации с использованием специализированного программного средства для количественного анализа изображений. Влияние температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала оценивали посредством двухфакторного дисперсионного анализа, результаты которого свидетельствуют о значимом влиянии рассматриваемых факторов. Множественной нелинейной регрессией получены количественные зависимости, описывающие взаимосвязь температуры и времени нагревания с величиной α_0 . Установлено, что наиболее достоверная зависимость описывается полиномом 3-й степени. Для определения оптимальных условий протекания процесса построена диаграмма изотермической пиродекстринизации.

Результаты, представленные в данной работе, доказывают применимость метода бинарной цифровой цветометрии для оценки степени пиродекстринизации крахмала. Рассматриваемый метод обеспечивает получение воспроизводимых результатов, не требует специального аппаратного оформления и может быть реализован в полевых условиях. Полученные результаты могут быть использованы при промышленной пиродекстринизации крахмала для определения условий и контроля протекания данного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lei N., Chai S., Xu M., et al.** Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study / *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. Vol. 147. P. 109 – 116. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.060

2. **Gupta D., Singh A., Jaiswal R., et al.** Functional characteristics, dry heating and irradiation treatment of starch — A short review / *AUDJG — Food Technology*. 2020. Vol. 44. P. 212 – 229. DOI: 10.35219/foodtechnology.2020.1.13
3. **Bai Y., Shi Y. C.** Chemical structures in pyrodextrin determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy / *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 151. P. 426 – 433. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.058
4. **Laurentin A., Cárdenas M., Ruales J., et al.** Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources / *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. P. 5510 – 5515. DOI: 10.1021/JF0341518
5. **Chena J., Xiao J., Wang Z., et al.** Effects of reaction condition on glycosidic linkage structure, physical-chemical properties and in vitro digestibility of pyrodextrins prepared from native waxy maize starch / *Food Chem.* 2020. Vol. 320. 126491. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126491
6. **Bai Y., Cai L., Douth J., et al.** Structural Changes from Native Waxy Maize Starch Granules to Cold Water-Soluble Pyrodextrin during Thermal Treatment / *J. Agric. Food Chem.* 2014. Vol. 62. P. 4186 – 4194. DOI: 10.1021/jf5000858
7. **Han X., Kang J., Bai Y., et al.** Structure of pyrodextrin in relation to its retrogradation properties / *Food Chem.* 2018. Vol. 242. P. 169 – 173. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.09.015
8. **Srivastava H. C., Parnar R. S., Dave G. B.** Studies on Dextrinization. Part I. Pyrodextrinization of Corn Starch in the Absence of Any Added Catalyst / *Starch*. 1970. Vol. 22. N 2. P. 49 – 54. DOI: 10.1002/star.19700220204
9. **Lin C. L., Lin J. H., Zeng H. M., et al.** Indigestible pyrodextrins prepared from corn starch in the presence of glacial acetic acid / *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 188. P. 68 – 75. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.087
10. **Le Thanh-Blicharz J., Blaszcak W., Szwengiel A., et al.** Molecular and Supramolecular Structure of Commercial Pyrodextrins / *J. Food Sci.* 2016. Vol. 81. N 9. P. 135 – 142. DOI: 10.1111/1750-3841.13401
11. **Li H., Ji J., Yang L., et al.** Structural and physicochemical property changes during pyroconversion of native maize starch / *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 245. 116560. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116560
12. **Campechano-Carrera E., Corona-Cruz A., Chel-Guerreiro L., Betancur-Ancona D.** Effect of pyrodextrinization on available starch content of Lima bean (*Phaseolus lunatus*) and Cowpea (*Vigna unguiculata*) starches / *Food Hydrocolloids*. 2007. Vol. 21. P. 472 – 479. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.06.006
13. ГОСТ 6034–2014. Декстрины. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2017. — 10 с.
14. ГОСТ 7698–1993. Крахмал. Правила приемки и методы анализа. — Минск, 1995. — 40 с.
15. **Иванов В. М., Кузнецова О. В.** Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 5. С. 411 – 428. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
16. **Шульц Э. В., Моногарова О. В., Осолок К. В.** Цифровая цветометрия: аналитические возможности и перспективы использования / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2019. Т. 60. № 2. С. 79 – 87. DOI: 10.3103/S002713141902007X
17. **Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. — М.: Высшая школа, 1985. — 327 с.
18. **Арасланкин С. В., Кострюков С. Г., Томилин О. Б.** Современные методы технико-экономической оптимизации составов сухих строительных смесей (часть II) / *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2019. № 1. С. 56 – 65.
19. **Большев Л. Н., Смирнов И. В.** Таблицы математической статистики. — М.: Наука, 1983. — 416 с.

REFERENCES

1. **Lei N., Chai S., Xu M., et al.** Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study / *Int. J. Biol. Macromol.*

2020. Vol. 147. P. 109 – 116.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.060
2. **Gupta D., Singh A., Jaiswal R., et al.** Functional characteristics, dry heating and irradiation treatment of starch — A short review / AUDJG — Food Technology. 2020. Vol. 44. P. 212 – 229. DOI: 10.35219/foodtechnology.2020.1.13
3. **Bai Y., Shi Y. C.** Chemical structures in pyrodextrin determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy / Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 151. P. 426 – 433.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.058
4. **Laurentin A., Cárdenas M., Ruales J., et al.** Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources / J. Agric. Food Chem. 2003. Vol. 51. P. 5510 – 5515.
DOI: 10.1021/JF0341518
5. **Chena J., Xiao J., Wang Z., et al.** Effects of reaction condition on glycosidic linkage structure, physical-chemical properties and in vitro digestibility of pyrodextrins prepared from native waxy maize starch / Food Chem. 2020. Vol. 320. 126491. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126491
6. **Bai Y., Cai L., Douth J., et al.** Structural Changes from Native Waxy Maize Starch Granules to Cold Water-Soluble Pyrodextrin during Thermal Treatment / J. Agric. Food Chem. 2014. Vol. 62. P. 4186 – 4194. DOI: 10.1021/jf5000858
7. **Han X., Kang J., Bai Y., et al.** Structure of pyrodextrin in relation to its retrogradation properties / Food Chem. 2018. Vol. 242. P. 169 – 173. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.09.015
8. **Srivastava H. C., Parnar R. S., Dave G. B.** Studies on Dextrinization. Part I. Pyrodextrinization of Corn Starch in the Absence of Any Added Catalyst / Starch. 1970. Vol. 22. N 2. P. 49 – 54. DOI: 10.1002/star.19700220204
9. **Lin C. L., Lin J. H., Zeng H. M., et al.** Indigestible pyrodextrins prepared from corn starch in the presence of glacial acetic acid / Carbohydr. Polym. 2018. Vol. 188. P. 68 – 75. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.087
10. **Le Thanh-Blicharz J., Błaszczak W., Szwengiel A., et al.** Molecular and Supermolecular Structure of Commercial Pyrodextrins / J. Food Sci. 2016. Vol. 81. N 9. P. 135 – 142. DOI: 10.1111/1750-3841.13401
11. **Li H., Ji J., Yang L., et al.** Structural and physicochemical property changes during pyroconversion of native maize starch / Carbohydr. Polym. 2020. Vol. 245. 116560. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116560
12. **Campechano-Carrera E., Corona-Cruz A., Chel-Guerero L., Betancur-Ancona D.** Effect of pyrodextrinization on available starch content of Lima bean (*Phaseolus lunatus*) and Cowpea (*Vigna unguiculata*) starches / Food Hydrocolloids. 2007. Vol. 21. P. 472 – 479. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.06.006
13. State Standard GOST 6034–2014. Dextrins. Technical conditions. — Moscow: Standartinform, 2017. — 10 p. [in Russian].
14. Interstate Standard GOST 7698–1993. Starch. Acceptance rules and methods of analysis. — Minsk, 1995. — 40 p. [in Russian].
15. **Ivanov V. M., Kuznetsova O. V.** Chemical colorimetry: potential of the method, application areas and future prospects / Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. N 5. P. 357 – 372. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
16. **Shults E. V., Monogorova O. V., Oskolok K. V.** Digital colorimetry: analytical possibilities and prospects of use / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2019. Vol. 60. N 2. P. 79 – 87 [in Russian]. DOI: 10.3103/S002713141902007X
17. **Akhnazarova S. L., Kafarov V. V.** Methods for optimizing an experiment in chemical technology: A textbook for chemical engineering specialties of universities. — Moscow: Vysshaya shkola, 1985. — 327 p. [in Russian].
18. **Araslankin S. V., Kostryukov S. G., Tomilin O. B.** Modern methods in technical and economic optimization of compositions of dry mixtures (part II) / ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixtures. 2019. N 1. P. 56 – 65 [in Russian].
19. **Bolshev L. N., Smirnov I. V.** Tables of mathematical statistics. — Moscow: Nauka, 1983. — 416 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/10.26896/1028-6861-2024-90-6-36-41>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙНОСТИ РАЗВИТИЯ КАВИТАЦИИ В КАНАЛАХ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ ГИДРО- И СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© **Денис Викторович Ефремов^{1*}, Сергей Витальевич Уваров¹,
Николай Васильевич Дежкунов², Олег Борисович Наймарк¹**

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Россия, 614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 1;
*e-mail: efremov.d@icmm.ru

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6.

*Статья поступила 13 октября 2023 г. Поступила после доработки 28 октября 2023 г.
Принята к публикации 20 марта 2024 г.*

Условия развития кавитации исследуют с использованием эффекта эмиссии света жидкостью при схлопывании кавитационных пузырьков. В работе представлены результаты исследования кавитации в технических жидкостях посредством регистрации гидро- и сонолюминесценции. Условия возникновения гидро- и сонолюминесценции анализировали применительно к геометрии узкого канала, при регистрации применяли высокоскоростную видеокамеру и фотоумножитель. Получены универсальные пороговые значения скорости деформации возникновения гидролюминесценции в диапазоне $10^5 - 10^6 \text{ с}^{-1}$, разработана методология для регистрации гидро- и сонолюминесценции в узких каналах для исследования стадийности развития кавитации. В разработанной экспериментальной установке контуры высокого давления разделялись на контур напора и измерительный контур. В контуре напора давление гидравлического масла создавалось с помощью шестеренчатого насоса. Посредством гидроцилиндра и подвижного поршня оно передавалось жидкости в измерительном контуре, которая далее пропусклась под давлением через узкий канал. Предложенная геометрия узкого канала давала возможность разделить явление гидролюминесценции в узком канале и сонолюминесценцию с последующей кавитацией при выходе жидкости в диффузор в результате падения давления. Конструкция установки и методология позволяли исследовать кавитационные эффекты для широкой номенклатуры технических жидкостей, в том числе агрессивных к материалам насосов высокого давления. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании средств комплексной диагностики смазываемых узлов трения по параметрам продуктов износа в масле, методов подавления акустических эффектов кавитации и др.

Ключевые слова: свечение жидкости; гидролюминесценция; сонолюминесценция; кавитация; течение жидкости в каналах.

STUDY OF THE STAGES OF CAVITATION DEVELOPMENT IN CHANNELS BASED ON HYDRO- AND SONOLUMINESCENCE MEASUREMENTS

© **Denis V. Efremov^{1*}, Sergey V. Uvarov¹, Nikolay V. Dezhkunov², Oleg B. Naimark¹**

¹ Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of the RAS, 1, ul. Akademika Koroleva, Perm, 614013, Russia;
*e-mail: efremov.d@icmm.ru

² Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6, ul. P. Brovki, Minsk, 220013, Belarus.

Received October 13, 2023. Revised October 28, 2023. Accepted March 20, 2024.

Conditions for the development of cavitation are studied using the effect of light emission from a liquid during the collapse of cavitation bubbles. The results of studying cavitation in technical fluids by record-

ing hydro- and sonoluminescence are presented. Conditions for the occurrence of hydro- and sonoluminescence were analyzed in relation to the geometry of a narrow channel; a high-speed video camera and a photomultiplier were used for recording. Universal threshold values for the strain rate of hydroluminescence in the range of $10^5 - 10^6 \text{ sec}^{-1}$ have been obtained, and a methodology has been developed for recording hydro- and sonoluminescence in narrow channels to study the stages of the cavitation development. The proposed experimental setup contained two high-pressure circuits, i.e., a pressure circuit and a measuring circuit. In the pressure circuit, hydraulic oil pressure was created using a gear pump. By means of a hydraulic cylinder and a movable piston, it was transmitted to the liquid in the measuring circuit, which was then passed under pressure through a narrow channel. The proposed geometry of a narrow channel provided separation of the phenomena of hydroluminescence in a narrow channel and sonoluminescence with subsequent cavitation when the liquid exits into the diffuser as a result of a pressure drop. The design of the setup and methodology made it possible to study cavitation effects in a wide range of technical fluids, including those that are aggressive to high-pressure pump materials. The results obtained can be used to improve the means of comprehensive diagnostics of lubricated friction units proceeding from the parameters of wear products in the oil, methods for suppressing the acoustic effects of cavitation, etc.

Keywords: liquid glow; hydroluminescence; sonoluminescence; cavitation; liquid flow in a narrow channel.

Введение

Под гидролюминесценцией (ГЛ) понимают эффект эмиссии света жидкостью, возникающий в интенсивных гидродинамических потоках. Помимо ГЛ, выделяют также сонолюминесценцию (СЛ).

В основе «тепловой» теории (наряду с так называемой «электрической»), описывающей данное явление, лежит предположение, что источник свечения — формирующийся плазменный ступок со средней температурой 10^4 K , необходимой для испускания излучения. Отметим, что эмиссия света при СЛ происходит при схлопывании кавитационных пузырьков, вызванных гидродинамическими эффектами. Механизм ГЛ, в отличие от СЛ, существенным образом зависит от наличия стенок канала [1 – 5].

В эксперименте с пропусканием масла через дросселирующее устройство в виде шайбы в узкой входной полосе проходного отверстия фиксировали гидродинамическую люминесценцию, состоящую из серии многочисленных вспышек [6]. Установка нихромовой струны через проходное отверстие показала наличие электрического потенциала при пропускании масла под давлением более 1 МПа. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу «электрической» теории возникновения ГЛ.

«Электрическую» теорию возникновения ГЛ подтверждают также результаты исследования течения диэлектрической жидкости в тонком составном коаксиальном канале [7]. Обнаружено, что при пропускании в качестве исследуемой жидкости минерального масла со скоростью потока $V = 2,5 \text{ м/с}$ на границе раздела области оргстекла возникает голубоватое свечение жидкости. Электромагнитное излучение, коррелирующее с образованием вспышек, фиксировали антенной. Очевидно, корреляция световых вспышек и электромагнитного излучения возможна при наличии электрических разрядов.

При пропускании под давлением индустриального масла через цилиндрическую трубку с узким участком диаметром 1 мм наблюдали сине-фиолетовое свечение жидкости, которое диагностировали спектрометром [8, 9]. Спектр свечения состоял из сплошного спектра — собственно спектра ГЛ и полос излучения азота, присутствие которого было обусловлено растворенным в масле воздухом. По полосам азота в спектре определяли параметры излучающей среды. Были определены колебательная ($T_{\text{vib}} = 4000 \text{ K}$) и вращательная ($T_{\text{rot}} = 300 \text{ K}$) температуры газа. По невысокой вращательной температуре заключили об электрической природе возбуждения ГЛ.

Однако тепловую версию механизма возникновения ГЛ также необходимо учитывать. Так, при подаче диэлектрической жидкости (удельное сопротивление выше $10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м}$) под давлением до 7 МПа на вход дроссельного устройства, представляющего собой канал длиной 25 – 30 и диаметром 1 – 2 мм, с помощью регулировки частоты пульсации потока жидкости и давления в системе получали мощные резонансные колебания потока (частота — 5 кГц) [10]. На входной кромке по периметру дросселирующего канала фиксировали плазменное образование, по яркости напоминающее дуговой разряд. Наружный диаметр плазменного кольца достигал 6 мм, плотность энергии — 10^4 Дж/см^3 , средняя температура — 10^4 K . Плазменное образование имело высокий положительный потенциал (около 200 кВ), испускало электроны, рентгеновское излучение и нейтроны.

Механизм ГЛ существенным образом зависит от наличия стенок [7, 11]. При этом форма канала, как правило, не важна, основной параметр возникновения ГЛ — расстояние между стенками канала. Свечение жидкости определяется градиентом скорости вблизи стенки и имеет линейную зависимость (для более тонкого канала свечение достигается при меньших скоростях пото-

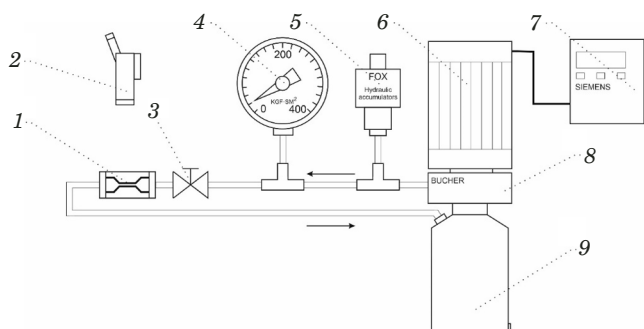


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. The scheme of the experimental setup

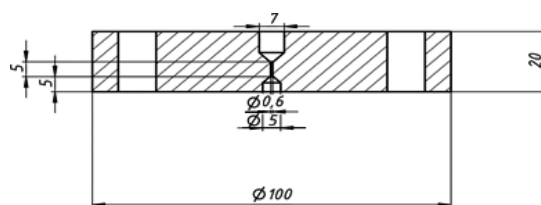


Рис. 2. Геометрия рабочего канала

Fig. 2. Geometry of the working channel

ка). Было показано, что чем больше диаметр узкого канала, тем большую скорость протекания жидкости необходимо создать для инициирования свечения. Кроме того, чем острее кромка входа в узкую часть канала, тем интенсивнее наблюдается свечение [8, 9].

Эксперименты с созданием выемок с острыми краями на внутренней стенке канала показали, что в этом случае могут наблюдаться отрыв жидкости и образование в выемках стационарных каверн [7]. Свечение жидкости в области таких каверн ассоциируется с кавитацией. При создании выемок с закругленными краями свечение не фиксировали. Таким образом, образование кавитации — один из главных факторов, влияющих на возникновение СЛ. Но возможно, что источ-

ник свечения при СЛ — газовая фаза, и образование кавитации лишь достаточное условие [8, 9].

Цель работы — исследование кавитации в технических жидкостях посредством регистрации ГЛ и СЛ.

Материалы, методика, оборудование

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки по регистрации ГЛ и СЛ в узких каналах: 1 — рабочий канал (диаметр — 0,6, длина — 5 мм); 2 — высокоскоростная видеокамера или фотоумножитель для регистрации ГЛ и СЛ; 3 — запорный вентиль; 4 — манометр; 5 — гидроаккумулятор; 6 — асинхронный электродвигатель; 7 — частотный регулятор; 8 — шестеренчатый гидравлический насос высокого давления (до 210 атм); 9 — бак с гидравлическим маслом.

ГЛ и СЛ регистрировали на гидравлическом масле MOBIL DTE-25 (динамическая вязкость

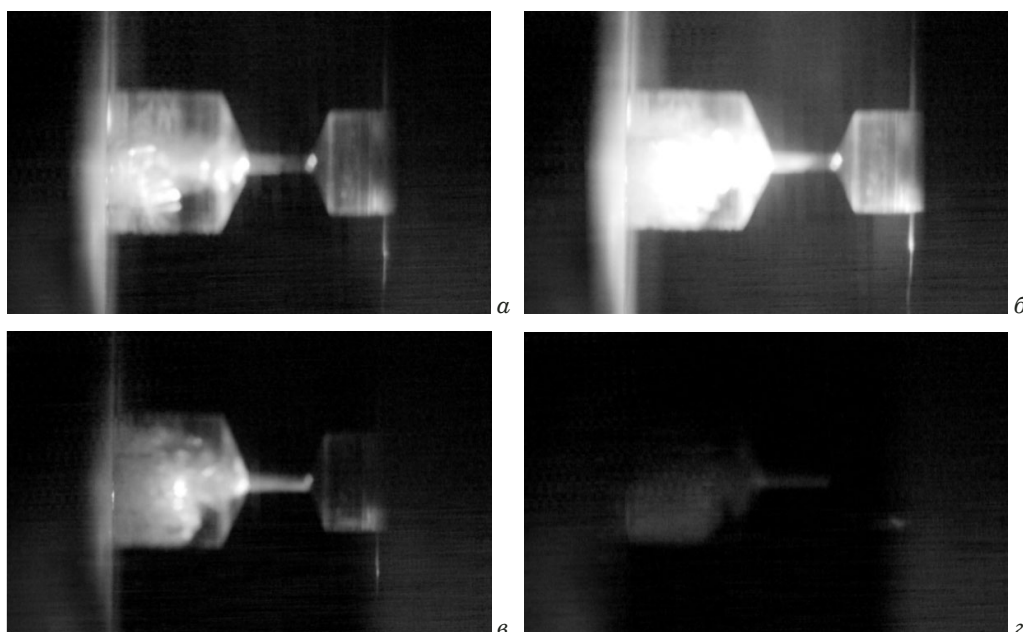


Рис. 3. Начало свечения (а), развитая ГЛ (б), затухание свечения вследствие падения давления в канале диффузора (в, г) (интервал между кадрами — ~10 мс, максимальное давление на входе в канал — ~5 ГПа/м)

Fig. 3. The beginning of the glow (а), the developed GL (б), the attenuation of the glow due to a pressure drop in the diffuser channel (в – г) (the interval between frames — ~10 msec, the maximum pressure at the entrance to the channel — ~5 GPa/m)

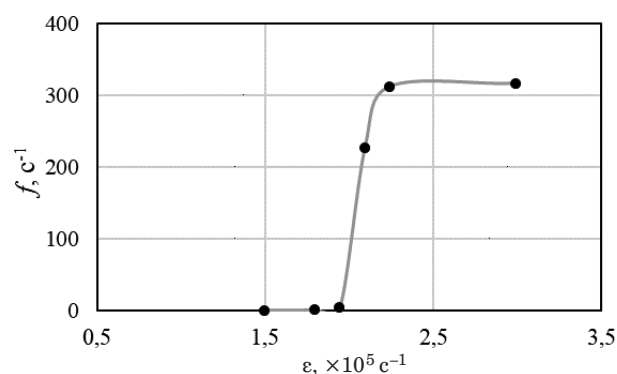


Рис. 4. Зависимость частоты событий f , регистрируемых фотоумножителем, от скорости деформации в канале ϵ

Fig. 4. Dependence of the frequency of events f recorded by a photomultiplier on the strain rate in channel ϵ

$\eta = 0,04 \text{ Па} \cdot \text{с}$, диапазон градиентов давления $\nabla P \approx 0,7 - 5 \text{ ГПа/м}$ с применением фотоумножителя Photon counting heads H12386-01.

Геометрия рабочего канала приведена на рис. 2.

Обсуждение результатов

На видеокдрах (рис. 3) видно интенсивное свечение жидкости. Форма рабочего канала позволяет отдельно наблюдать ГЛ в узком канале и СЛ в диффузоре вследствие резкого падения давления.

Заметим, что в аналогичной геометрии канала фиксировали сплошные спектры свечения — так называемые собственные спектры ГЛ [8, 9]. Анализ показал несоответствие сплошного спектра ГЛ «планковской» кривой излучения абсолютно черного тела. Следовательно, ГЛ не относится к тепловому излучению.

Сплошной спектр непостоянен, его максимумы лежат на разных длинах волн в зависимости от того, на какой участок рабочего канала направлен регистрирующий датчик. Наличие максимумов сплошного спектра на разных длинах волн связано с тем, что свечение возникает не в газе (как это иногда предполагается), а в жидкости. Максимум соответствует высвечивающемуся люминесцентному центру, а уширение обусловлено релаксационными процессами.

На рис. 4 представлена зависимость частоты событий, регистрируемых с помощью фотоумножителя, от скорости деформации в канале. Видно, что интенсивность ГЛ резко возрастает при пороговых значениях скорости деформации $\sim 10^5 - 10^6 \text{ с}^{-1}$ (градиент давления в канале $\sim 1,2 \text{ ГПа/м}$). Отметим, что значения пороговой скорости деформации возникновения ГЛ согласуются с ранее полученными данными [6, 11].

Значения скоростей деформации носят универсальный характер и лежат в диапазоне $\sim 10^5 -$

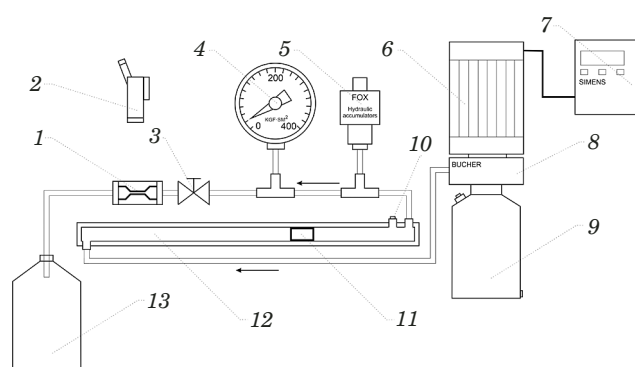


Рис. 5. Схема двухконтурной экспериментальной установки для исследования кавитации

Fig. 5. Diagram of a double-circuit experimental setup for studying cavitation

10^6 с^{-1} . Увеличение ГЛ можно объяснить изменениями механизма переноса импульса и диссипации, обусловленными возникновением зон локализованного сдвига, аналогичных зонам пластического сдвига в твердых телах.

Подобные значения скоростей деформации получены в эксперименте по ударно-волновому нагружению жидкостей методом электрического взрыва проводника [12]. Выявлена универсальная степенная зависимость скорости деформации на волновом фронте от амплитуды давления при времени нагружения $\tau \approx 10^{-5} \text{ с}$ [13, 14].

Дальнейшая модернизация экспериментальной установки может включать разделение узла высокого давления на измерительный контур и контур напора [15]. Схема двухконтурной установки для исследования кавитации приведена на рис. 5.

С помощью гидравлического насоса высокого давления 8 в линии напора создается давление гидравлического масла в левой (по схеме) части гидроцилиндра, которое через подвижный поршень 11 воздействует на исследуемую жидкость в правой (по схеме) части цилиндра, создавая необходимое давление жидкости в измерительной линии. Исследуемая жидкость заливается в правую часть гидроцилиндра через горловину 10, пропускается под давлением через узкий канал 1 и затем сливается в емкость 13. Давление в измерительной линии, фиксируемое с помощью манометра 4, регулируется изменением частоты вращения электродвигателя посредством частотного регулятора 7. Гидроаккумулятор мембранного типа 5 компенсирует колебания давления жидкости, повышая тем самым качество испытаний. Фотоумножителем 2 регистрируется возникновение ГЛ и СЛ при заданном давлении, с помощью высокоскоростной видеокамеры осуществляется наблюдение ГЛ и СЛ в канале [16 – 18]. После завершения эксперимента узкий канал и исследуе-

мая жидкость могут быть исследованы дополнительно другими методами для выявления кавитационного воздействия на них [19, 20].

Двухконтурная схема экспериментальной установки позволит проводить исследования на различных типах жидкостей и без ущерба для насоса высокого давления, поскольку анализируемая жидкость с ним не контактирует. Предложенная методология дает возможность оценивать кавитационные эффекты в узких технологических каналах и воздействия кавитации на технические жидкости в условиях, приближающихся к реальным условиям эксплуатации, в отличие от, например, ультразвуковых методов возбуждения кавитации. Фиксируя ГЛ и СЛ, можно установить точное место возникновения кавитации, что невозможно в случае методов, основанных на регистрации звуковых эффектов.

Заключение

Таким образом, с помощью разработанной и апробированной экспериментальной установки для возбуждения, регистрации и исследования ГЛ и СЛ, сопровождающих развитие кавитации, определены универсальные пороговые значения градиента давления в узком канале возникновения ГЛ. Зафиксировано явление СЛ, непосредственно связанное с кавитацией. Предложенная конструкция узкого канала позволила разделить ГЛ и СЛ (пат. 2796207 РФ).

Разработанный способ применим при исследовании кавитационных явлений в узких технологических каналах, воздействия кавитации на поверхность материалов и свойств технологических жидкостей. Полученные экспериментальные результаты и разработанная методика могут быть использованы при совершенствовании средств комплексной диагностики смазываемых узлов трения по параметрам продуктов износа в масле, методов подавления акустических эффектов кавитации, при создании прототипов бортовых средств трибодиагностики на основе автоматизированных систем предупреждения аварийного износа и др.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края (научный проект № С-26/562 от 23.03.2021 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Об электрических явлениях, связанных с кавитацией, обусловленной ультразвуковыми колебаниями в жидкости / ЖФХ. 1940. Т. XIV. Вып. 3. С. 305 – 308.
2. Маргулис М. А. Сонолюминесценция / Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 263 – 287.
3. Бирюков Д. А., Власова М. И., Герасимов Д. Н., Синкевич О. А. Гидродинамическая люминесценция и гамма-излучение / Теплофизика. 2013. № 1. С. 69 – 72.
4. Barber B., Hiller R., Lofstedt R., et al. Physics defining the unknown sonoluminescence / Phys. Rep. 1997. Vol. 281. P. 65 – 143. DOI: 10.1016/S0370-1573(96)00050-6
5. Farhat M., Chakravarty A., Field J. Luminescence from hydrodynamic cavitation / Proc. R. Soc. A. 2011. Vol. 467. P. 591 – 606. DOI: 10.1098/rspa.2010.0134
6. Маргулис М. А., Пильгунов В. Н. Свечение и электризация при течении диэлектрических жидкостей в узком канале / ЖФХ. 2009. Т. 83. № 8. С. 1585 – 1590.
7. Герценштейн С. Я., Монахов А. А. Электризация и свечение жидкости в коаксиальном канале с диэлектрическими стенками / Механика жидкости и газа. 2009. № 3. С. 114 – 119.
8. Бирюков Д. А., Герасимов Д. Н., Синкевич О. А. Измерение и анализ спектра гидролюминесценции / Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 2. С. 53 – 57.
9. Бирюков Д. А., Власова М. И., Герасимов Д. Н., Синкевич О. А. Свечение жидкости в узком канале как триболоминесценция / Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 114. № 5. С. 768 – 772. DOI: 10.7868/S0030403413050048
10. Колдамасов А. И. Плазменное образование в кавитирующей диэлектрической жидкости / ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 2. С. 188 – 190.
11. Герценштейн С. Я., Монахов А. А. Свечение жидкости в тонких диэлектрических каналах / Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. Т. 5. С. 1 – 5.
12. Банникова И. А., Уваров С. В., Баяндин Ю. В., Наймарк О. Б. Экспериментальное исследование не-newтоновских свойств воды в условиях электровзрывного нагружения / Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 17. С. 87 – 93.
13. Naimark O. B., Uvarov S. V., Bannikova I. A., et al. Localized shear as a quasi-plastic mechanism of momentum transfer in liquids / Letters on Materials. 2023. Vol. 13. N 2. P. 93 – 97. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-93-97
14. Naimark O. B. Some regularities of scaling in plasticity, fracture, and turbulence / Phys Mesomech. 2016. Vol. 19. P. 307 – 318. DOI: 10.1134/S1029959916030097
15. Радзюк А. Ю., Кулагин В. А., Истягина Е. Б., Пьяных Т. А. Модернизация кавитационного стенда для исследования двухфазных режимов течения / Инженерия и технология. 2019. Т. 12. № 4. С. 468 – 475.
16. Dezhkunov N., Francescutto A., Serpe L., et al. Physics. Sonoluminescence and acoustic emission spectra at different stages of cavitation zone development / Ultrasonics sonochemistry. 2018. Vol. 40. N 1. P. 104 – 109. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.04.004
17. Kwon O., Pakh K., Choi M. Simultaneous measurements of acoustic emission and sonochemical luminescence for monitoring ultrasonic cavitation / Journal of the Acoustical Society of America. 2021. Vol. 149. N 6. P. 4477 – 4483. DOI: 10.1121/10.0005136
18. Peterson F. B., Anderson T. P. Light emission from hydrodynamic cavitation / Physics of fluids. 1967. Vol. 10. N 4. P. 874 – 879.
19. Анискович Е. В., Москвичев В. В., Черняев А. П. Оценка остаточного ресурса рабочих колес гидротурбин с эксплуатационной дефектностью / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 6. С. 62 – 75. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-62-75
20. Цветков Ю. Н., Горбаченко Е. О. Исследование кавитационного изнашивания сталей методом измерения профиля поверхности / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 11. С. 62 – 65.

REFERENCES

1. **Frenkel Ya. I.** On electrical phenomena associated with cavitation caused by ultrasonic vibrations in liquids / ZhFKh. 1940. Vol. XIV. Issue 3. P. 305 – 308 [in Russian].
2. **Margulis M. A.** Sonoluminescence / Usp. Fiz. Nauk. 2000. Vol. 170. N 3. P. 263 – 287 [in Russian].
3. **Biryukov D. A., Vlasova M. I., Gerasimov D. N., Sinkevich O. A.** Hydrodynamic luminescence and gamma radiation / Teplofizika. 2013. N 1. P. 69 – 72 [in Russian].
4. **Barber B., Hiller R., Lofstedt R., et al.** Physics defining the unknown sonoluminescence / Phys. Rep. 1997. Vol. 281. P. 65 – 143. DOI: 10.1016/S0370-1573(96)00050-6
5. **Farhat M., Chakravarty A., Field J.** Luminescence from hydrodynamic cavitation / Proc. R. Soc. A. 2011. Vol. 467. P. 591 – 606. DOI: 10.1098/rspa.2010.0134
6. **Margulis M. A., Pilgunov V. N.** Glow and electrification during the flow of dielectric liquids in a narrow channel / ZhFKh. 2009. Vol. 83. N 8. P. 1585 – 1590 [in Russian].
7. **Gertsenshtein S. Ya., Monakhov A. A.** Electrification and glow of liquid in a coaxial channel with dielectric walls / Mekh. Zhidk. Gaza. 2009. N 3. P. 114 – 119 [in Russian].
8. **Biryukov D. A., Gerasimov D. N., Sinkevich O. A.** Measurement and analysis of hydroluminescence spectrum / Technical physics letters. 2012. Vol. 38. N 1. P. 80 – 81. DOI: 10.1134/S1063785012010191
9. **Biryukov D. A., Vlasova M. I., Gerasimov D. N., Sinkevich O. A.** Glow of a liquid in a narrow channel as triboluminescence / Optika Spektrosk. 2003. Vol. 114. N 5. P. 768 – 772 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0030403413050048
10. **Koldamasov A. I.** Plasma formation in a cavitating dielectric liquid / ZhTF. 1991. Vol. 61. Issue 2. P. 188 – 190 [in Russian].
11. **Gertsenshtein S. Ya., Monakhov A. A.** Glow of liquid in thin dielectric channels / Fiz.-Khim. Kinet. Gaz. Din. 2007. Vol. 5. P. 1 – 5 [in Russian].
12. **Bannikova I. A., Uvarov S. V., Bayandin Yu. V., Naimark O. B.** An experimental study of non-newtonian properties of water under electroexplosive loading / Technical physics letters. 2014. Vol. 40. N 9. P. 766 – 768. DOI: 10.1134/S1063785014090041
13. **Naimark O. B., Uvarov S. V., Bannikova I. A., et al.** Localized shear as a quasi-plastic mechanism of momentum transfer in liquids / Letters on Materials. 2023. Vol. 13. N 2. P. 93 – 97. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-93-97
14. **Naimark O. B.** Some regularities of scaling in plasticity, fracture, and turbulence / Phys Mesomech. 2016. Vol. 19. P. 307 – 318. DOI: 10.1134/S1029959916030097
15. **Radzyuk A. Yu., Kulagin V. A., Istyagina E. B., Pyanykh T. A.** Modernization of a cavitation stand for studying two-phase flow regimes / Inzh. Tekhnol. 2019. Vol. 12. N 4. P. 468 – 475 [in Russian].
16. **Dezhkunov N., Francescutto A., Serpe L., et al.** Physics. Sonoluminescence and acoustic emission spectra at different stages of cavitation zone development / Ultrasonics sonochemistry. 2018. Vol. 40. N 1. P. 104 – 109. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.04.004
17. **Kwon O., Pakh K., Choi M.** Simultaneous measurements of acoustic emission and sonochemical luminescence for monitoring ultrasonic cavitation / Journal of the Acoustical Society of America. 2021. Vol. 149. N 6. P. 4477 – 4483. DOI: 10.1121/10.0005136
18. **Peterson F. B., Anderson T. P.** Light emission from hydrodynamic cavitation / Physics of fluids. 1967. Vol. 10. N 4. P. 874 – 879.
19. **Aniskovich E. V., Moskvichev V. V., Chernaev A. P.** Assessment of the residual life of turbine runners with operational defectiveness / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 6. P. 62 – 75 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-62-75
20. **Tsvetkov Yu. N., Gorbachenko E. O.** Estimation of incubation period at cavitation wear of steel through measuring roughness / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2015. Vol. 81. N 11. P. 62 – 65 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-42-50>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИСАДОЧНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ НАПЛАВКИ ИЗНОСОСТОЙКИХ СЛОЕВ

© Игорь Евгеньевич Калашников^{1*}, Роман Сергеевич Михеев²,
Любовь Ивановна Кобелева¹, Павел Андреевич Быков¹, Игорь
Валентинович Катын¹, Ольга Александровна Овчинникова¹

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский просп., д. 49; *e-mail: kalash2605@mail.ru

² Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

*Статья поступила 22 декабря 2023 г. Поступила после доработки 25 декабря 2023 г.
Принята к публикации 22 апреля 2024 г.*

Качество и свойства наплавляемых износостойких слоев зависят от технологических режимов наплавки и типа применяемых присадочных материалов. В работе представлены результаты исследования структуры присадочной композиционной проволоки для наплавки износостойких слоев. Проволоку на основе алюминиевого сплава (заэвтектический силумин), порошков карбида кремния (SiC) и интерметаллида титана (Ti_2NbAl) изготавливали методом порошковой металлургии. Порошки SiC или Ti_2NbAl (с учетом их содержания в конечном материале — 5 % масс.) и подготовленный в виде стружки матричный сплав силумина обрабатывали в планетарной мельнице. Проволоку получали методом горячей экструзии после выдержки подготовленных компонентов при температуре 600 °C. Трибологические испытания образцов проводили в условиях сухого трения скольжения (коэффициент трения в процессе испытаний регистрировали непрерывно). Показано, что выбранные режимы экструзии и предварительная подготовка материала в планетарной мельнице позволяют получить беспористый компактный материал. Анализ структуры полученного материала и характера распределения армирующих дискретных порошков выявил, что частицы Ti_2NbAl равномерно распределены по сечению проволоки, тогда как частицы SiC практически отсутствуют в центральной части и сосредоточены по периферии сечения. Полученные результаты могут быть использованы при применении композиционной проволоки в качестве присадочного материала. Данные о характере распределения армирующих наполнителей следует учитывать при выборе схем и режимов процессов дуговой наплавки.

Ключевые слова: армирующие наполнители; матричный сплав; прессование; экструзия; структура; износостойкость.

STUDY OF THE STRUCTURE OF FILLER COMPOSITE WIRE FOR SURFACING WEAR-RESISTANT LAYERS

© Igor E. Kalashnikov,^{1*} Roman S. Mikheev,² Lubov I. Kobeleva,¹
Pavel A. Bykov,¹ Igor V. Katin,¹ Olga A. Ovchinnikova¹

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: kalash2605@mail.ru

² Bauman Moscow State Technical University, 5,2-ya Baumanskaya ul., Moscow, 105005, Russia.

Received December 22, 2023. Revised December 25, 2023. Accepted April 22, 2024.

The quality and properties of the deposited wear-resistant layers depend on the technological modes of surfacing and the type of filler materials used. The results of studying the structure of filler composite wire for surfacing wear-resistant layers are presented. Wires based on aluminum alloy (hypereutectic silumin), silicon carbide (SiC) and titanium intermetallic (Ti_2NbAl) powders were produced by powder metallurgy. Powders of SiC or Ti_2NbAl (their content in the final material about 5 wt.%) and the silumin matrix alloy prepared in the form of chips were processed in a planetary mill. The wire was produced by hot extrusion after holding the prepared components at a temperature of 600°C. Tribological tests of the samples were carried out under conditions of dry sliding friction (the friction coefficient was recorded continuously during tests). It is shown that the selected modes of extrusion and a preliminary preparation of the material in a planetary mill make it possible to obtain a non-porous compact material. An analysis of the structure of the resulting material and the nature of the distribution of reinforcing discrete powders

revealed that Ti_2NbAl particles are uniformly distributed over the cross section of the wire, while SiC particles are practically absent in the central part and are concentrated along the periphery of the section. The results obtained can be used when using composite wire as a filler material. Data on the nature of the distribution of reinforcing fillers should be taken into account when choosing schemes and modes of arc surfacing processes.

Keywords: reinforcing fillers; matrix alloy; pressing; extrusion; structure; wear resistance.

Введение

Свойства поверхностных слоев подвижных сопряжений и рабочих механизмов, подвергаемых интенсивному изнашиванию в процессе эксплуатации, определяют работу изделия в целом. Для создания поверхностного слоя, обладающего повышенной прочностью и износостойкостью, применяют различные методы обработки поверхности: дуговые, лучевые, плазменные, термомеханические [1 – 3]. Используют также способ наплавки на рабочую поверхность слоев из материалов с высокими трибологическими характеристиками. К таким материалам относят, например, металломатричные композиционные материалы (КМ) [4, 5]. Анализ трибологических характеристик КМ на основе алюминиевых сплавов (АК12, АМ4Мг2 (Д16), АК12М2МгН (АЛ25) и др.), упрочненных дисперсными керамическими частицами (SiC , Al_2O_3 , TiC , B_4C и др.), показал, что данные материалы обладают наилучшим сочетанием механических и триботехнических свойств, позволяют расширить температурный диапазон интервалов работы узлов трения [6 – 8].

Заметим, что износостойкие слои из армированных высокопрочными керамическими частицами (например, SiC) сплавов алюминия, нанесенные на поверхность трущейся детали методом аргонодуговой наплавки, обеспечивают повышение ресурса ее эксплуатации [10]. Помимо аргонодуговой, применяют также лазерную технологию наплавки [9 – 12].

Основное внимание, как правило, уделяют выбору оптимальных технологических параметров процесса наплавки, формирующего качественный износостойкий слой, и обеспечению необходимой адгезии покрытия с подложкой, зависящей от толщины и состава образующегося слоя из интерметаллидных соединений. Кроме того, важный критерий, определяющий качество композиционных наплавленных слоев, — отсутствие пор и скоплений армирующих частиц, возникающих в жидкой ванне расплава при наплавке. Очевидно, что качество и свойства таких слоев будут зависеть не только от технологических режимов наплавки, но и от структурных особенностей применяемых присадочных композиционных материалов, в том числе характера распределения армирующих дискретных частиц в объеме используемого присадочного материала.

Отметим, что используемые при исследовании новых присадочных материалов методы порошковой металлургии, горячего прессования и экструзии в силу применения невысоких нагревов (не превышающих температуру плавления присадочного материала) позволяют в качестве армирующих наполнителей использовать широкую номенклатуру частиц разной природы и плотности.

Цель работы — исследование структуры присадочной проволоки на основе алюминиевого сплава с различными видами упрочнителя.

Материалы, методика, оборудование

Для изготовления присадочной проволоки применяли методы порошковой металлургии и горячей экструзии. В качестве матрицы использовали силумин системы $Al - Si - Cu - Mg$. Сплавы этой системы применяют в основном для поршней двигателей внутреннего сгорания, которые должны иметь повышенную износостойкость, жаропрочность и термоциклическую прочность. По данным химического анализа, состав используемого сплава следующий, % масс.: $Al - 72,7$, $Si - 21,1$, $Mg - 1,11$, $Cu - 2,62$, $Mn - 0,358$, $Fe - 0,591$, $Ni - 0,977$, $Cr, Ti, Zn -$ менее 0,1. Данный сплав близок по составу к заэвтектическому силумину марки АЛ26, имеет хорошую жидкотекучесть, твердость и износостойкость.

Армирующими компонентами служили порошки SiC и интерметаллидного соединения Ti_2NbAl (получены гидридно-кальциевым методом) (рис. 1) [13]. Характеристики наполнителей представлены в табл. 1.

С помощью механоактивационной обработки в планетарной мельнице предварительно изготавливали полуфабрикаты из стружки литого матричного сплава и порошковых наполнителей. Вводимые порошки (SiC или Ti_2NbAl) с учетом их содержания в конечном материале (5 % масс.) и подготовленную стружку обрабатывали в планетарной мельнице Retsch PM100 по режиму: время обработки — 120 мин, скорость вращения барабана — 300 об./мин, защитная среда — газ Ar , реверс — 10 мин, пауза — 10 с. В процессе такой обработки происходит пластическое деформирование матричного сплава, разрушение оксидной пленки на стружке алюминиевого сплава, измельчение обрабатываемых компонентов и механическое внедрение всего количества вве-

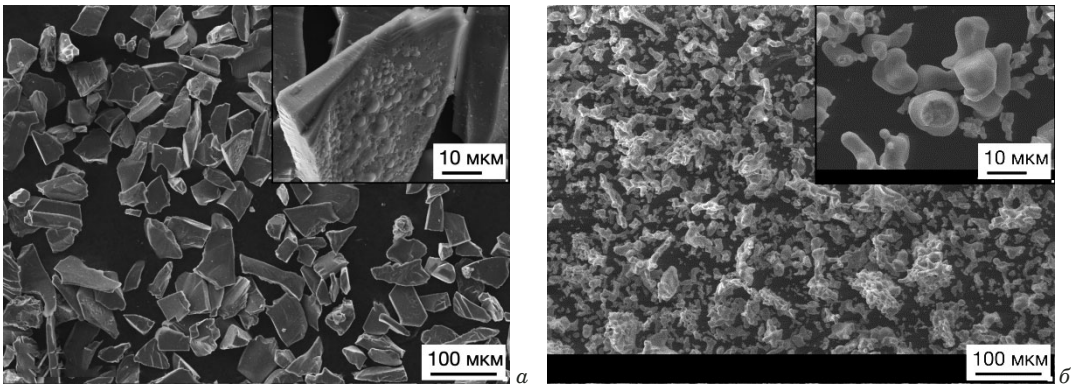


Рис. 1. Морфология частиц α-SiC (а) и Ti₂NbAl (б)
Fig. 1. Morphology of α-SiC (a) and Ti₂NbAl (b) particles

денных упрочняющих частиц в матрицу. Это дает возможность исключить скопление частиц порошка в прессованном полуфабрикате и, в конечном счете, способствует лучшему распределению армирующих компонентов в КМ.

Подготовленный спрессованный шихтовой полуфабрикат (масса — 40 г) помещали в пресс-форму, выдерживали в печи в течение 30 мин при температуре 600 °С и экструдировали на гидравлическом прессе NORDBERG N3550 через формующую матрицу (диаметр фильеры — 3 мм) при давлении 125 – 135 кН. Температуру нагрева шихты выбирали с учетом того, что температура экструзии алюминия и его сплавов составляет примерно 500 °С, кроме того, во время переноса из печи на гидравлический пресс происходит охлаждение матрицы, поэтому процесс экструзии начинали при значимом сопротивлении пластической деформации нагретой композиционной заготовки [14, 15]. Критерием подобранного баланса температуры и прилагаемого давления были получение гладкой бездефектной поверхности экструдированной проволоки и расходование всего объема нагретой композиционной заготовки. Длина заготовки присадочной композиционной проволоки из данного количества материала составляла 600 – 700 мм.

Трибологические испытания образцов проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETRUMT Multi-Specimen Test System. По схеме осевого нагружения неподвижный па-

лец (исследуемый образец) располагали против вращающегося диска (контртела) из стали 45Х (*HRC* > 63). При испытаниях (осевое нагружение — 2 МПа) осуществляли непрерывную регистрацию коэффициента трения *f*_{тр}. Эксперименты проводили при постоянной скорости скольжения 0,5 м/с, время испытаний — 600 с.

Структуру полученных образцов исследовали на оптическом (Leica DMILM) и электронных (Crossbeam 1540 EsB, LEO 430i) микроскопах. Для выявления микроструктуры образцы подвергали травлению в реактиве Флика.

Обсуждение результатов

Композиционные составы присадочных материалов: АЛ26 + 5 % масс. SiC₍₄₀₎ и АЛ26 + 5 % масс. Ti₂NbAl_(<100). Для сравнения свойств использовали образец присадочной проволоки из сплава АЛ26 без армирования дискретными частицами.

При анализе внешней поверхности проволоки макродефекты (сколы, трещины, наплывы) не выявили. Поверхность гладкая и глянцевая.

Для исследования структуры экструдированной проволоки, распределения, размера и морфологии армирующих частиц вырезали отрезок длиной 10 мм из центральной части на расстоянии 300 мм от формующей зоны (фильеры). Для всех изготовленных образцов анализировали следующие зоны: 1 — у поверхности; 2 — промежу-

Таблица 1. Характеристики армирующих порошков
Table 1. Characteristics of the reinforcing powders used

Армирующий наполнитель		Состав и морфология частиц			
α-SiC	Средний размер — 40 мкм	Si — 54,7 % масс.	CaO — 0,02 % масс.	MgO — 0,01 % масс.	Форма частиц — скользящая
Ti ₂ NbAl	Фракция — менее 100 мкм	Ti — основа	Nb — 38,7 % масс.	Al — 11,6 % масс.	Форма частиц — разветвленная

точный участок между краем и центром проволоки; 3 — центр диаметра (рис. 2).

Результаты рентгеноспектрального анализа для участков 1 – 3 образцов матричного сплава и КМ приведены в табл. 2. Видно, что химический состав практически идентичен для всех исследуемых зон. Высокая степень однородности состава достигается, по-видимому, благодаря механическому процессу перемешивания порошковых материалов на стадии приготовления полуфабрикатов. Наличие в исследуемых областях Nb, Ti, C подтверждает введение упрочняющих фаз (SiC, Ti₂NbAl).

На рис. 3 представлены структуры проволок, изготовленных методом экструзии.

Стружка, используемая в качестве матрицы, была изготовлена из литой заготовки. В литых заэвтектических силуминах введение Si более 15 % масс. приводит к его ликвации и образованию грубых первичных выделений в процессе литья. В структуре сплавов, которые практически всегда кристаллизуются по неравновесной диаграмме состояния, часто присутствуют четверные эвтектики α + CuAl₂ + Mg₂Si + W(Al₅Mg₈Cu₂Si₆) с температурой плавления 505 °С [16, 17]. При нагреве до 600 °С и выдержке при этой температуре в течение 30 мин сплав переходит из твердого в вязкое состояние и возможно сплавление эвтектик. В процессе экструзии при приложении давления происходит как бы «сварка» границ между частицами стружки (границы не выявляются в однородной структуре конечного материала) (см. рис. 3).

Предварительная обработка матрицы в планетарной мельнице приводит к измельчению грубых первичных выделений кремния. Это может положительно сказаться на износостойкости материала, так как крупные кристаллы кремния могут выламываться из матрицы твердого раствора, дробиться и действовать как абразив в

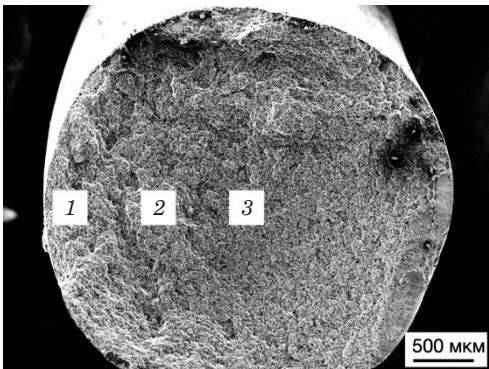


Рис. 2. Расположение анализируемых зон
Fig. 2. Location of the zones under analysis

процессе трения. Так, для заэвтектических силуминов с содержанием кремния до 22 % масс. отмечена четкая зависимость износостойкости пары трения силумин — сталь от размера первичных кристаллов кремния [16]. При уменьшении размера таких кристаллов износ снижается, что может быть связано с уменьшением общей площади в сечении образца относительно мягких структурных составляющих, когда могут реализоваться условия схватывания.

Наряду с измельчением кремниевой составляющей в матрице в процессе механоактивной обработки происходит также дробление частиц порошков карбида кремния и частиц интерметаллида. При этом измельчение частиц порошка карбида кремния осуществляется интенсивнее. Получили, что средний размер частиц SiC в проволоке составляет 9,4, Ti₂NbAl — 21,3 мкм. В структуре проволоки при армировании матрицы карбидом кремния количество частиц размером более 20 и менее 5 мкм — 20 и 40 % соответственно, тогда как для образцов, содержащих интерметаллид, это соотношение составляет 42 и 2,5 %. Для более твердых частиц карбида кремния типично хрупкое разрушение с сохране-

Таблица 2. Элементный состав анализируемых участков поверхности проволоки

Table 2. Elemental composition of various sections of the wire surface

Образец	Зона	Элемент, % масс.							
		Al	Si	Mg	Cu	Ni	Nb	Ti	C
1 (АЛ26)	1	62,03	34,01	0,84	2,33	0,79	—	—	—
	2	61,56	34,69	0,94	2,36	0,45	—	—	—
	3	62,97	32,87	0,83	2,54	0,79	—	—	—
2 (АЛ26 + 5 % масс. SiC ₍₄₀₎)	1	56,3	31,32	0,81	1,92	0,92	—	—	8,73
	2	55,21	33,74	0,76	1,95	1,0	—	—	7,34
	3	54,73	32,26	0,84	2,12	1,23	—	—	8,82
3 (АЛ26 + 5 % масс. Ti ₂ NbAl _(<100))	1	58,09	29,60	0,67	0,82	0,51	5,30	5,01	—
	2	59,07	27,55	0,79	1,44	1,04	5,04	5,07	—
	3	59,20	31,50	0,81	1,11	0,77	3,50	3,11	—

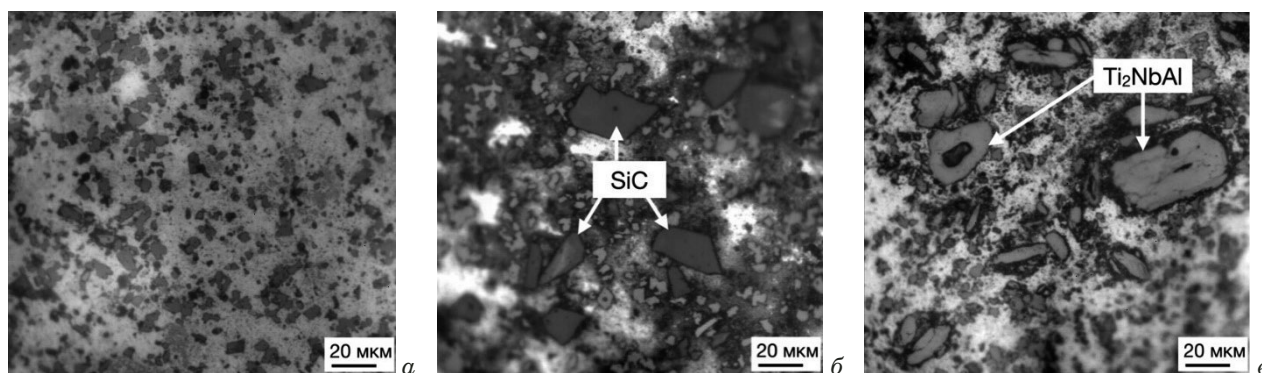


Рис. 3. Структура образцов, изготовленных методом экструзии: *а* — АЛ26; *б* — АЛ26 + 5 % масс. $\text{SiC}_{(40)}$; *в* — АЛ26 + 5 % масс. $\text{Ti}_2\text{NbAl}_{(<100)}$

Fig. 3. Structure of samples made by extrusion: *a* — AL26; *b* — AL26 + 5 wt.% $\text{SiC}_{(40)}$; *c* — AL26 + 5 wt.% $\text{Ti}_2\text{NbAl}_{(<100)}$

нием скольной огранки, характерной для исходного порошка (см. рис. 3). Разрушение интерметаллидных включений происходит, по-видимому, путем расщепления конгломератов и крупных частиц, и измельченные частицы имеют более округлую форму. Металлографическим анализом взаимодействие между матрицей и частицами SiC и Ti_2NbAl не обнаружено.

Морфология поверхности изломов образцов и общий вид линий рентгеновского спектра, показывающий наличие элементов в исследуемой зоне, приведены на рис. 4. Съемку проводили в зоне 2 — между краем и центром проволоки.

Можно отметить, что особенность разрушения образцов — однородность, все образцы имеют вязкий характер разрушения. В изломе образца 2 на дне некоторых чашек фиксировали частицы SiC. Частицы интерметаллида Ti_2NbAl наблюдали на поверхности излома образца 3 в виде «скольных фасеток».

Для подтверждения содержания интерметаллидных включений для образца 3 провели элементное картирование (рис. 5). Сопоставление карт распределения химических элементов Al, Ti, Nb на поверхности и изломе показывает, что светлые включения соответствуют соединению Ti_2NbAl .

На рис. 6 представлены распределения упрочняющей фазы по сечению образцов. Видно, что частицы SiC неравномерно распределены в плоскости сечения композиционной проволоки, в основном сосредоточены по периметру сечения и практически отсутствуют в центральной части. В образце, армированном интерметаллидной фазой, частицы Ti_2NbAl располагаются достаточно равномерно по всей поверхности. Заметим, что равномерность распределения в матрице армирующей фазы, помимо других факторов, влияет на трибологические свойства алюмоматричных КМ [18].

Неравномерное распределение частиц порошка в присадочной проволоке может отразиться на характере распределения армирующей фазы в наплавленном слое из КМ. Скопление частиц армирующей фазы нежелательно, поскольку оно может быть местом концентрации напряжений и способствовать появлению механических повреждений в процессе эксплуатации изделия, а также оказать негативное влияние на трибологические характеристики КМ вследствие выкрашивания незакрепленных матричным сплавом частиц и повреждения ими поверхности трения.

Анализ распределения упрочняющих частиц в КМ, получаемых жидкофазными методами, показал, что на характер распределения могут влиять такие факторы, как соотношение плотности частиц и матричного расплава, вязкость композиционной смеси, объемное содержание и размер частиц, смачиваемость армирующего компонента матричным расплавом, условия затвердевания композиционных отливок [19]. Как при жидкофазном способе, некоторые свойства матрицы и упрочнителей, входящих в состав композиционной проволоки, в случае порошкового способа изготовления могут оказывать влияние на распределение частиц в КМ. Одновременно, возможно комплексное влияние как механических, так и физических свойств [20]. Такими свойствами и характеристиками могут быть размер, форма частиц порошков (скольная или округлая), их плотность (SiC — 3,2, Ti_2AlNb — 6,1 г/см³), вид кристаллической решетки армирующих компонентов и матрицы (α -SiC — гексагональная, Ti_2NbAl — орторомбическая, АЛ26 — гранецентрированная кубическая), коэффициенты линейного расширения (α -SiC — $5,12 \cdot 10^{-6}$, Ti_2NbAl — $(8 - 12) \cdot 10^{-6}$, АЛ26 — $18,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Распределение деформации, прикладываемой к материалу в процессе экструзии, смачиваемость ар-

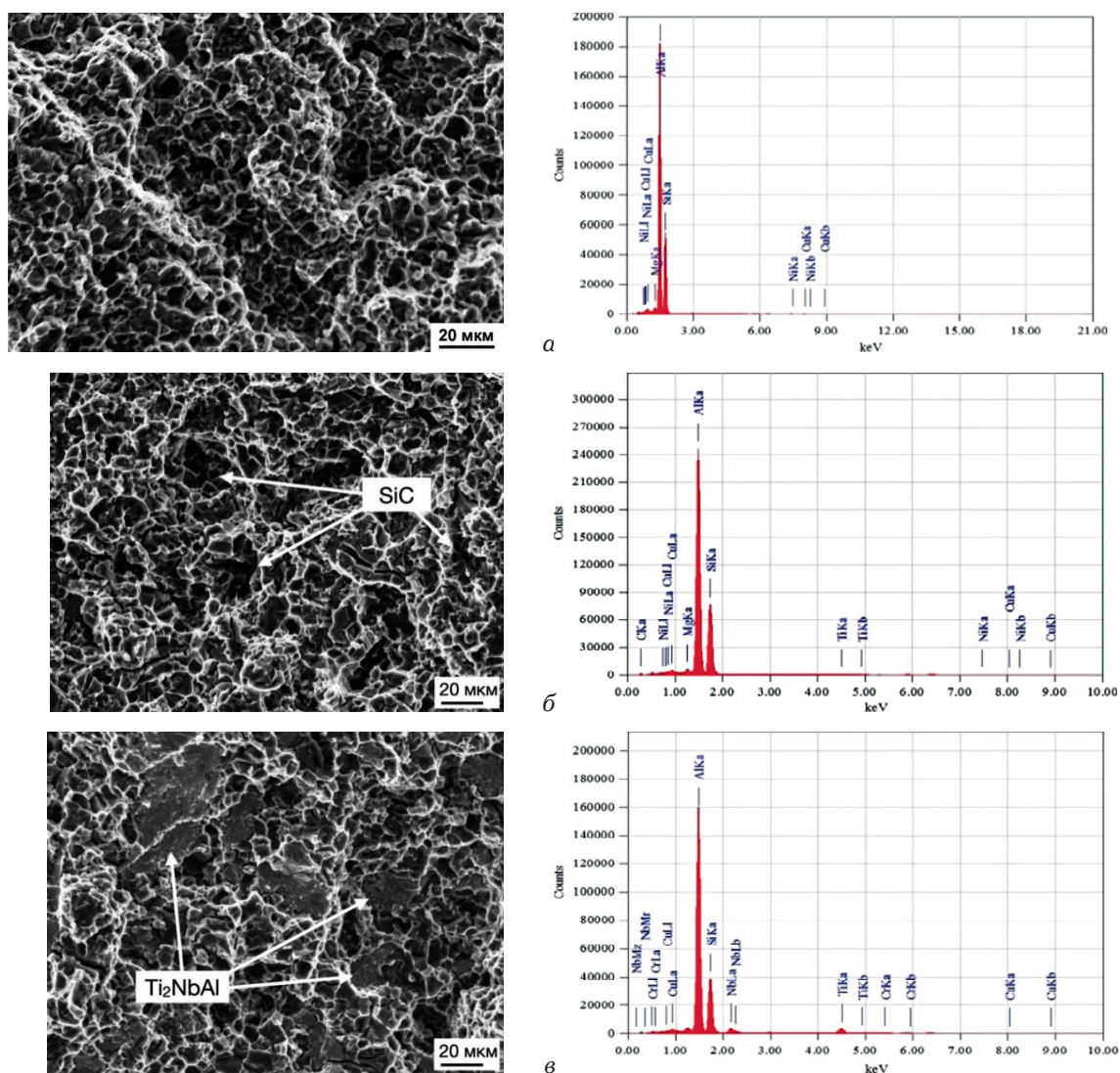


Рис. 4. Морфология поверхности образцов и энергетические спектры элементов, присутствующих в заэвтектическом силумине: *a* — AL26; *б* — AL26 + 5 % масс. SiC₍₄₀₎; *в* — AL26 + 5 % масс. Ti₂NbAl_(<100)

Fig. 4. Surface morphology of the samples and energy spectra of elements present in hypereutectic silumin: *a* — AL26; *b* — AL26 + 5 wt.% SiC₍₄₀₎; *c* — AL26 + 5 wt.% Ti₂NbAl_(<100)

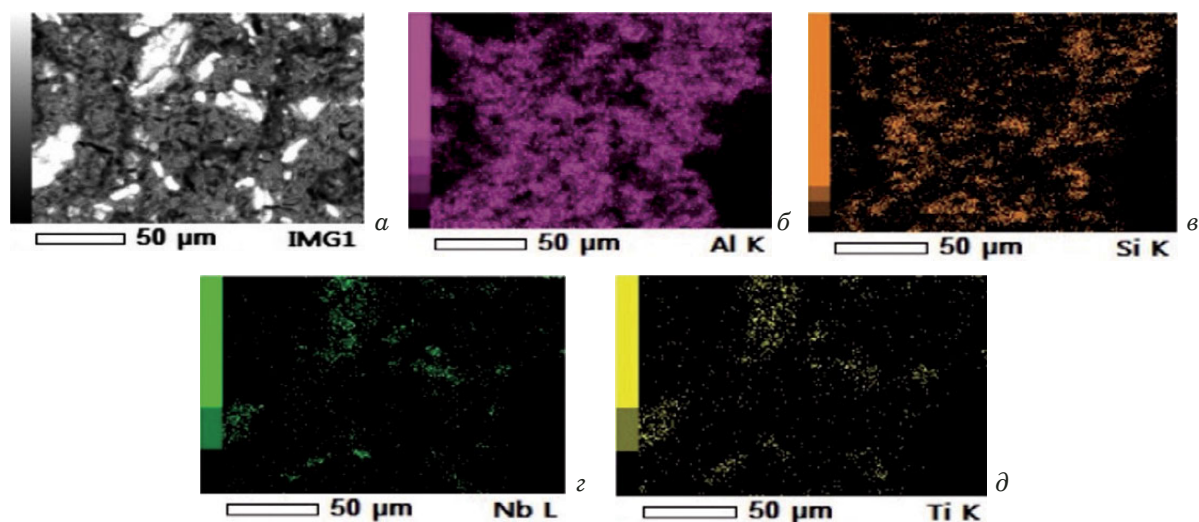


Рис. 5. Изображение во вторичных электронах (*a*) и картирование на этом участке по Al (*б*), Si (*в*), Nb (*г*) и Ti (*д*)

Fig. 5. Image in secondary electrons (*a*) and mapping in this area for Al (*b*), Si (*c*), Nb (*d*), and Ti (*e*)

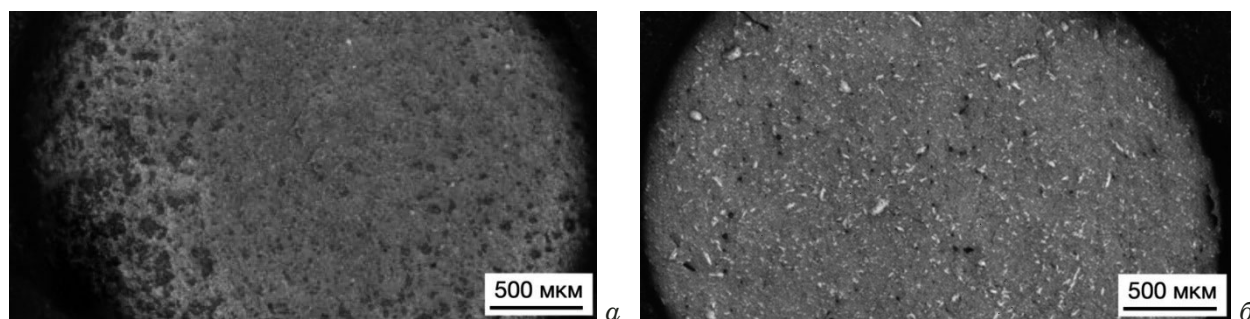


Рис. 6. Распределение упрочняющей фазы по сечению образцов АЛ26 + 5 % масс. $\text{SiC}_{(40)}$ (а) и АЛ26 + 5 % масс. $\text{Ti}_2\text{NbAl}_{(<100)}$ (б)

Fig. 6. Distribution of the strengthening phase over the cross section of the wires AL26 + 5 wt.% $\text{SiC}_{(40)}$ (a) and AL26 + 5 wt.% $\text{Ti}_2\text{NbAl}_{(<100)}$ (b)

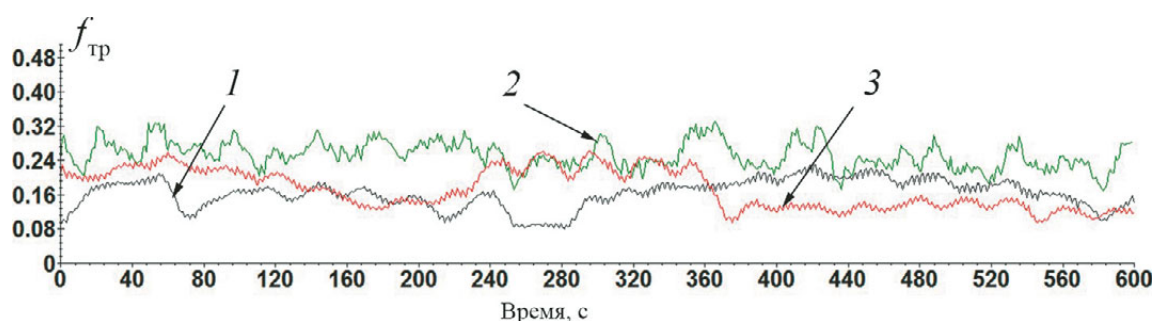


Рис. 7. Зависимости коэффициента трения образцов $f_{\text{тр}}$ от времени: 1 — АЛ26; 2 — АЛ26 + 5 % масс. $\text{SiC}_{(40)}$; 3 — АЛ26 + 5 % масс. $\text{Ti}_2\text{NbAl}_{(<100)}$

Fig. 7. Time dependences of the friction coefficient of the samples $f_{\text{тр}}$: 1 — AL26; 2 — AL26 + 5 wt.% $\text{SiC}_{(40)}$; 3 — AL26 + 5 wt.% $\text{Ti}_2\text{NbAl}_{(<100)}$

мирующих компонентов жидкой фазой матрицы также могут влиять на свойства получаемого КМ.

Подготовленный КМ после выдержки при 600 °С подвергали экструзии. Процесс завершался, когда материал терял свои пластичные свойства. Как отмечали ранее, при данной температуре возможно появление легкоплавких эвтектик, т.е. алюминиевый сплав находился в жидко-вязком состоянии.

При приложении давления КМ претерпевал сдвиговое высокотемпературное деформирование за счет течения пластичной алюминиевой фазы. В системе карбид кремния — силумин отсутствует смачивание (краевой угол $\theta > 90^\circ$ ниже 1000 °С), в связи с чем уровень прочности межфазной связи частиц порошка SiC и алюминиевой матрицы незначителен — частицы связаны с матрицей лишь механическим сцеплением, достигаемым в процессе обработки в планетарной мельнице.

Взаимодействие упрочняющих частиц и матрицы, т.е. протекание химических реакций на межфазной границе, при металлографическом анализе структуры проволоки не выявлено. При перемещении матричного сплава в процессе пластической деформации происходит оттеснение

частиц к внешней поверхности экструдированной заготовки. Тогда как титановая основа интерметаллида за счет удовлетворительной смачиваемости алюминиевыми расплавами, возможно, обеспечивает лучшую связь компонентов композиционной смеси. Частицы Ti_2NbAl лучше связаны с матрицей и при ее деформировании перемещаются одновременно с ней. В этом случае распределение частиц в материале, достигнутое при обработке в планетарной мельнице, сохраняется в конечном продукте.

Сравнительные трибологические испытания присадочных проволок показали, что коэффициенты трения образцов (рис. 7) находятся практически на одном уровне с матричным сплавом, а износостойкость значительно увеличена. Средние значения коэффициентов трения, определенные за весь период трибоиспытаний (600 с), и значения интенсивности изнашивания образцов приведены в табл. 3. Повышение износостойкости КМ АЛ26 + 5 % масс. SiC и АЛ26 + 5 % масс. Ti_2NbAl на 80 и 56 % соответственно определяется наличием и твердостью армирующего наполнителя в матрице силумина.

Таблица 3. Средние значения коэффициентов трения и значения интенсивности изнашивания образцов присадочной проволоки

Table 3. Average friction coefficients and wear rates of filler wire samples

Образец	Коэффициент трения $f_{тр}$	Интенсивность изнашивания, мг/м
1	0,1632	0,01875
2	0,2127	0,00356
3	0,1738	0,00831

Заключение

Таким образом, проведенные испытания присадочной проволоки, изготовленной методом экстракции композиционной смеси порошков из заэвтектического силумина системы Al – Si – Cu – Mg и упрочняющих частиц карбида кремния или интерметаллида титана, для наплавки износостойких слоев на детали, работающие в условиях трения, показали, что измельчение частиц порошка SiC при предварительной обработке в планетарной мельнице компонентов композиционной смеси происходит интенсивнее. Так, в структуре проволоки количество частиц SiC размером более 20 и менее 5 мкм составило 20 и 40 % соответственно, тогда как для образцов, содержащих интерметаллид, это соотношение — 42 и 2,5 %. Состав матричного сплава практически идентичен для всех образцов и постоянен в сечении проволоки. Характер разрушения независимо от вида армирования — вязкий. Интерметаллидная фаза распределена равномерно в сечении проволоки, частицы карбида сосредоточены в основном ближе к ее поверхности. Интенсивность изнашивания образцов АЛ26 + 5 % масс. SiC и АЛ26 + 5 % масс. Ti₂NbAl при испытаниях в условиях сухого трения значительно меньше, чем у матричного сплава АЛ26 (на 80 и 56 % соответственно) при незначительном увеличении коэффициента трения.

Полученные данные о характере распределения армирующих наполнителей могут быть использованы при выборе схем и оптимальных режимов процессов наплавки покрытий.

Финансирование

Работа выполнена по государственному заданию № 075-01176-23-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gu Z., Xi S., Mao P., Wang C. Microstructure and wear behavior of mechanically alloyed powder Al_xMo_{0.5}NbFeTiMn₂ high entropy alloy coating formed by laser cladding / Surface and Coatings Technology. 2020. Vol. 401. 126244. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126244
2. Ming Pang, Quan-Xiu Liu, Xiao-Han Zhang, Guang Liu. Simulation research on the thermal-mechanical coupling of YSZ thermal protective coatings prepared by laser-plasma composite heat source on the surface of high-intensity diesel engine cylinder head / Optik. 2020. Vol. 207. 164425. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.164425
3. Ostolaza M., Zabala A., Arrizubieta J., et al. High-temperature tribological performance of functionally graded Stellite 6/WC metal matrix composite coatings manufactured by laser-directed energy deposition / Friction. 2024. N 12. P. 522 – 538. DOI: 10.1007/s40544-023-0790-2
4. Афанасьева Л. Е., Раткевич Г. В. Лазерная наплавка покрытия NiCrBSiFe-WC с помощью многоканального лазера / Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 3(31). С. 268 – 273. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-3-268-273
5. Pacheco J. T., Meura V. H., Teixeira M. F., et al. Laser Cladding of Fe-NbC Alloy on AISI 304L: The Effect of Processing Parameters on Microstructure and Wear / Journal of Materials Engineering and Performance. 2023. DOI: 10.1007/s11665-023-09017-7
6. Arunkumar S., Subramani Sundaram M., Sukethkanna K., Vigneshwara S. A review on aluminium matrix composite with various reinforcement particles and their behavior / Materials Today: Proceedings. 2020. P. 494 – 490. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.053
7. Vineet Chak, Himadri Chattopadhyay, Dora T. L. A review on fabrication methods, reinforcements and mechanical properties of aluminum matrix composites / Journal of manufacturing processes. 2020. Vol. 56. P. 1059 – 1074. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.05.042
8. Chen J., Gu L., He G. A review on conventional and nonconventional machining of SiC particle-reinforced aluminium matrix composites / Adv. Manuf. 2020. Vol. 8. P. 279 – 315. DOI: 10.1007/s40436-020-00313-2
9. Riquelme A., Rodrigo P., Escalera-Rodriguez M., Rams J. Characterisation and mechanical properties of Al/SiC metal matrix composite coatings formed on ZE41 magnesium alloys by laser cladding / Results in Physics. 2019. Vol. 13. 102160. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102160
10. Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bykov P. A., Kobeleva L. I. Investigation of the structure and properties of aluminium matrix composite coatings for tribotechnical purposes formed on steel substrates / Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2275. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/2275/1/012007
11. Roussos C., Deligiannis S., Ioannidou, D., et al. Microstructural and Mechanical Properties of Laser Cladding-Deposited AISI 1060 Steel with a Mixture of 410L Alloy and 4140 Alloy Powders / Journal of Materials Engineering and Performance. 2023. DOI: 10.1007/s11665-023-08767-8
12. Kalashnikov I. E., Kolmakov A. G., Bolotova L. K., et al. Technological parameters of production and properties of babbitt-based composite surfacing rods and deposited antifriction coatings / Inorganic Materials: Applied Research. 2019. Vol. 10. N 3. P. 635 – 641. DOI: 10.1134/S2075113319030122
13. Касимцев А. В., Юдин С. Н., Свиридова Т. А. и др. Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. 1. Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава Ti – 47Al – 2Nb – 2Cr и его свойства / Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 4. С. 63 – 68. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-4-63-68
14. Marín M. M., Camacho A. M., Pérez J. A. Influence of the temperature on AA6061 aluminum alloy in a hot extrusion process / Procedia Manufacturing. 2017. Vol. 13. P. 327 – 334. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.09.084

15. **Ab Rahim S., Lajis M., Ariffin S.** A review on recycling aluminum chips by hot extrusion process / *Procedia CIRPV*. 2015. P. 761 – 766. DOI: 10.1016/j.procir.2015.01.013
16. **Строганов Г. Б.** Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. — М.: Металлургия, 1985. — 216 с.
17. **Бенариев И., Бер Л., Антипов К., Сбитнева С.** Тенденции развития деформируемых сплавов системы Al – Mg – Si – (Cu) (обзор) / *Авиационные сплавы и технологии*. 2019. № 3. С. 14 – 22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-14-22
18. **Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I., Bykov P. A., et al.** Estimating the Uniformity of the Distribution of Ti_2NbAl Particles in an Aluminum-Matrix Composite Material / *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. Vol. 13. N 5. P. 1346 – 1351. DOI: 10.1134/S2075113322050148
19. **Kobeleva L. I., Kalashnikov I. E., Bykov P. A., et al.** Structure and Tribological Properties of the AO20-1 Alloy — Ti_2NbAl Intermetallic Compound Composite Material / *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. N 10. P. 1137 – 1141. DOI: 10.1134/S0036029520100134
20. **Михеев Р. С., Калашников И. Е.** Применение математических методов для исследования температурно-временных условий процесса дуговой наплавки при изготовлении стале-алюминиевых композиций / *Завод. лаб. Диагност. мат.* 2021. Т. 87. № 3. С. 64 – 75. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-64-75
8. **Chen J., Gu L., He G.** A review on conventional and nonconventional machining of SiC particle-reinforced aluminium matrix composites / *Adv. Manuf.* 2020. Vol. 8. P. 279 – 315. DOI: 10.1007/s40436-020-00313-2
9. **Riquelme A., Rodrigo P., Escalera-Rodriguez M., Rams J.** Characterisation and mechanical properties of Al/SiC metal matrix composite coatings formed on ZE41 magnesium alloys by laser cladding / *Results in Physics*. 2019. Vol. 13. 102160. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102160
10. **Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bykov P. A., Kobeleva L. I.** Investigation of the structure and properties of aluminium matrix composite coatings for tribotechnical purposes formed on steel substrates / *Journal of Physics: Conference Series*. 2022. Vol. 2275. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/2275/1/012007
11. **Roussos C., Deligiannis S., Ioannidou, D., et al.** Microstructural and Mechanical Properties of Laser Cladding-Deposited AISI 1060 Steel with a Mixture of 410L Alloy and 4140 Alloy Powders / *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2023. DOI: 10.1007/s11665-023-08767-8
12. **Kalashnikov I. E., Kolmakov A. G., Bolotova L. K., et al.** Technological parameters of production and properties of babbitt-based composite surfacing rods and deposited antifric-tion coatings / *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. Vol. 10. N 3. P. 635 – 641. DOI: 10.1134/S2075113319030122
13. **Kasimtsev A. V., Yudin S. N., Sviridova T. A., et al.** Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound. Part 1. Calcium-hydride fabrication technology of the Ti – 47Al – 2Nb – 2Cr powder alloy and its properties / *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2015. Vol. 56. P. 548 – 554 [in Russian]. DOI: 10.3103/S1067821215050065
14. **Marín M. M., Camacho A. M., Pérez J. A.** Influence of the temperature on AA6061 aluminum alloy in a hot extrusion process / *Procedia Manufacturing*. 2017. Vol. 13. P. 327 – 334. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.09.084
15. **Ab Rahim S., Lajis M., Ariffin S.** A review on recycling aluminum chips by hot extrusion process / *Procedia CIRPV*. 2015. P. 761 – 766. DOI: 10.1016/j.procir.2015.01.013
16. **Stroganov G. B.** High-strength cast aluminum alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 216 p. [in Russian].
17. **Benariev I., Ber L., Antipov K., Sbitneva S.** Trends in development of wrought alloys of Al – Mg – Si – (Cu) system. Part 1. (Review) / *Авиационные материалы и технологии*. 2019. N 3. P. 14 – 22 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-14-22
18. **Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I., Bykov P. A., et al.** Estimating the Uniformity of the Distribution of Ti_2NbAl Particles in an Aluminum-Matrix Composite Material / *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. Vol. 13. N 5. P. 1346 – 1351. DOI: 10.1134/S2075113322050148
19. **Kobeleva L. I., Kalashnikov I. E., Bykov P. A., et al.** Structure and Tribological Properties of the AO20 – 1 Alloy — Ti_2NbAl Intermetallic Compound Composite Material / *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. N 10. P. 1137 – 1141. DOI: 10.1134/S0036029520100134
20. **Mikheev R. S., Kalashnikov I. E.** Using of mathematical methods in the study of temperature-time conditions of the arc surfacing upon manufacturing of steel-aluminum compositions / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 3. P. 64 – 75 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-64-75

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-51-58>

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ W + (Ni, Fe, Co)

© Наталья Викторовна Малехонова, Ксения Евгеньевна Сметанина*, Максим Алексеевич Комков, Евгений Андреевич Ланцев, Артем Александрович Мурашов

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23; *e-mail: smetanina@nifti.unn.ru

*Статья поступила 15 мая 2023 г. Поступила после доработки 6 февраля 2024 г.
Принята к публикации 19 марта 2024 г.*

При получении новых высокопрочных нано- и мелкозернистых тяжелых вольфрамовых сплавов используют метод спекания нанопорошков вольфрама, в которые добавляются или осаждаются отдельные компоненты, например, Ni, Fe, Co. Наличие таких компонентов обеспечивает условия для традиционного жидкофазного спекания порошков на основе вольфрама или твердофазного спекания с помощью технологии электроимпульсного плазменного спекания. В работе представлены результаты рентгенодифракционного исследования бинарных систем порошков W + (Ni, Fe, Co), содержащих 95 – 99,5 % масс. вольфрама. Оценка воспроизводимости результатов показала, что величина интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов исследуемых фаз воспроизводится с точностью не хуже 3 (для основной фазы — вольфрама) и 6 % (для добавки, в частности, никеля). При анализе порошков методом рентгеновской дифракции чувствительность к Ni составила 0,5, Fe — 1, Co — 3 % масс. Сравнение полученных оценок с величиной, рассчитанной на основе структурно-кристаллографических данных фаз, показало нецелесообразность применения структурных теоретических соотношений для количественного фазового анализа систем W – Fe, W – Co вследствие высокого поглощения применяемого CuK α -излучения железом и кобальтом. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики рентгенодифракционного контроля фазового состава высокопрочных нано- и мелкозернистых тяжелых вольфрамовых сплавов.

Ключевые слова: тяжелые сплавы; вольфрам; рентгенодифракционный анализ; фазовый анализ; градуировочный график.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF W + (Ni, Fe, Co) POWDER COMPOSITIONS

© Nataliya V. Malekhonova, Ksenia E. Smetanina*, Maksim A. Komkov, Evgeny A. Lantsev, Artem A. Murashov

Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 23, prosp. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603022, Russia; *e-mail: smetanina@nifti.unn.ru

Received May 15, 2023. Revised February 6, 2024. Accepted March 19, 2024.

A method of sintering tungsten nanopowders with individual components (added or deposited), e.g., Ni, Fe, Co, is used in the production of new high-strength nano- and fine-grained heavy tungsten alloys. The presence of such components facilitates conditions for traditional liquid-phase sintering of tungsten-based powders or for solid-phase sintering using spark plasma sintering technology. We present the results of an X-ray diffraction study of binary systems of W + (Ni, Fe, Co) powders containing 95 – 99.5 wt.% of tungsten. The evaluation of the reproducibility of the results demonstrated that the intensity of the X-ray diffraction maxima of the studied phases is replicated with an accuracy of at least 3% for the main phase (tungsten) and at least 6% for the additive (specifically, nickel). It has been demonstrated that in analysis of powders using X-ray diffraction the sensitivity to nickel, iron and cobalt is 0.5, 1, and 3 wt.%, respectively. The obtained estimates are compared with the value calculated proceeding from structural and crystallographic phase data. The impracticality of using structural theoretical relations for quantitative phase analysis of W – Fe and W – Co systems is demonstrated due to the significant absorption of CuK α radiation by iron and cobalt. The results obtained can be used to improve the technique of X-ray diffraction control of the phase composition of high-strength nano- and fine-grained heavy tungsten alloys.

Keywords: heavy alloys; tungsten; X-ray diffraction analysis; phase analysis; calibration plot.

Введение

Тяжелые вольфрамовые сплавы (ТВС) широко применяют в машиностроении и ядерной энергетике. Из вольфрамовых сплавов изготавливают противовесы для авиационной промышленности, электрические контакты, электроды для точечной сварки и др. [1]. Высокая плотность и радиационная стойкость сплавов позволяют использовать их при производстве контейнеров для радиоактивных изотопов и узлов ядерных реакторов [2, 3].

Содержание вольфрама в промышленных ТВС составляет 80 – 98 % масс. Для облегчения жидкофазного спекания (в том числе за счет снижения температуры спекания) к порошкам вольфрама добавляют Ni, Fe, Co и др. [4, 5].

Традиционная технология получения крупнозернистых ТВС включает добавку Ni, Fe, Co путем вмешивания отдельных компонент в порошок вольфрама, прессование полученной смеси на гидравлическом прессе и последующее спекание в водороде при температуре около 1500 °C [6]. Отметим, что сплавы W + (Ni, Fe, Co) обладают уникальным сочетанием повышенной плотности, высокой прочности и пластичности при комнатной температуре, коррозионной и радиационной стойкости [7, 8].

Кроме традиционного вмешивания отдельных компонент в порошок вольфрама, используют также метод плазмохимического синтеза нанопорошковых смесей [9]. В этом случае добавление компонент в порошок вольфрама осуществляется последовательным осаждением металлов из раствора их солей.

Для получения nano- и ультрамелкозернистых ТВС применяют электроимпульсное плазменное спекание [9 – 12]. Получаемые таким способом сплавы характеризуются высокой относительной плотностью, малым размером зерен (до 0,3 мкм) и высокой твердостью.

Одна из основных методик контроля — метод рентгенофазового анализа (РФА), который продемонстрировал свою эффективность для промышленных крупнозернистых ТВС [13].

Количественную оценку фазового состава материалов проводят с помощью полнопрофильного анализа дифрактограмм — метода Ритвельда [14]. Суть метода состоит в решении обратной задачи дифракции путем сравнения экспериментальной дифрактограммы с теоретической, моделируемой на основе данных о структурных параметрах фаз. В модели используют подгоночные параметры, один из которых — массовая доля фазы в многокомпонентной смеси. Точность определения содержания кристаллических фаз методом Ритвельда может быть оценена экспериментально, но применение метода требует высо-

кого качества экспериментальных дифрактограмм, что существенно увеличивает трудоемкость экспериментов [15, 16].

Заметим, что для относительно простых систем, особенно высокосимметричных неорганических материалов (например, фаз чистых металлов), результаты полуколичественного анализа можно получить методом внутреннего стандарта (корундовых чисел).

РФА в случае nano- и ультрамелкозернистых ТВС может быть затруднен, поскольку интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов (РДМ) отдельных компонент может быть сопоставима с уровнем фона [17]. Поэтому для эффективного применения РФА по отношению к мелкозернистым ТВС с высоким содержанием вольфрама необходим анализ чувствительности метода к более легким фазам. Малое (1 – 5 % масс.) содержание легких элементов значительно осложняет контроль фазового состава порошковых смесей и образцов, спеченных из них. Дополнительную сложность вызывает то, что наиболее распространенное, ввиду своей универсальности для других задач, CuK α -излучение порошковых рентгеновских дифрактометров ($\epsilon \approx 8$ кЭв) сильно поглощается железом и кобальтом. Так, массовый коэффициент поглощения W для CuK α -излучения составляет 168, Ni — 48,8, Fe — 302, Co — 321 см²/г.

Цель работы — рентгенодифракционное исследование фазового состава порошков систем W – Ni, W – Fe, W – Co.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали порошки вольфрама (марка W0.8, СТП 00196144-0713-2004) со средним размером частиц по Фишеру 0,8 мкм, никеля (марка ПНК-1Л5, ГОСТ 9722-97), железа (марка ВС, ТУ 2436-045-05807977-98) и кобальта (марка ПК-1у, ГОСТ 9721-79).

Эталоны готовили путем последовательного добавления в порошок W порошков Ni, Fe, Co. Взвешивание порошков проводили на электронных весах GX-600 (Япония) (точность — 0,001 г). После взвешивания порошки пересыпали в стерильную пластиковую пробирку (объем — 50 мл) и перемешивали в течение 10 мин. Для рентгенодифракционных исследований полученную смесь помещали в кювету из аморфного кварца (диаметр — 28 мм) и уплотняли с помощью стеклянной пластины для формирования плоской поверхности.

Микроструктуру порошков анализировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6490 (Япония). Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япо-

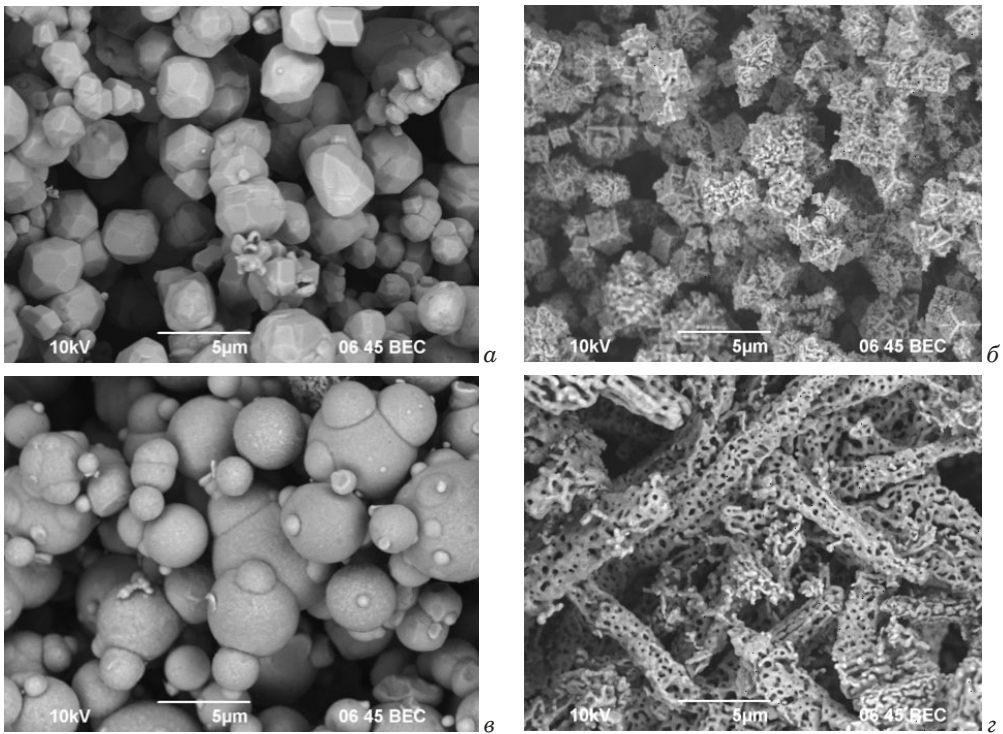


Рис. 1. РЭМ-изображения порошков W (а), Ni (б), Fe (в), Co (г)
Fig. 1. SEM images of W (a), Ni (b), Fe (c), and Co (d) powders

ния) (схема Брегга — Брентано, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, режим работы рентгеновской трубки — 30 кВ, 40 мА). Дифрактограммы чистых порошков получали в режиме «широкой щели» (диапазон углов 2θ — $20 - 80^\circ$, шаг — $0,04^\circ$, время экспозиции — 1 с).

Для качественного фазового анализа использовали банки данных ICDD PDF-2 и ICSD: вольфрам $\alpha\text{-W}$ (PDF № 00-004-0806, ICSD № 76151), никель $\beta\text{-Ni}$ (PDF № 00-004-0850, ICSD № 646089), железо $\alpha\text{-Fe}$ (PDF № 00-006-0696, ICSD № 76747), кобальт $\alpha\text{-Co}$ (PDF № 01-071-4239, ICSD № 52935), кобальт $\beta\text{-Co}$ (PDF № 00-015-0806, ICSD № 53805).

Рентгенодифракционные исследования порошковых смесей (эталонов) осуществляли в следующих условиях: щель перед детектором — 0,15 мм, шаг по углу 2θ — $0,04^\circ$, время экспозиции — 2 с. Съемку дифрактограмм проводили интервалами, диапазоны углов которых выбирали на основании положений РДМ чистых металлов (табл. 1), рассчитанных по структурным данным фаз.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения исследуемых чистых порошков. Видно, что порошок вольфрама включает ограниченные полиэдри-

Таблица 1. Индексы Миллера и теоретические значения углов 2θ дифракционных максимумов исследуемых фаз
Table 1. Miller indices and theoretical values of the 2θ angles of XRD maxima of the phases under study

W		Ni		$\alpha\text{-Fe}$		$\beta\text{-Co}$	
(110)*	40,26°	(111)*	44,51°	(110)*	44,67°	(111)*	44,21°
(200)	58,27°	(200)*	51,85°	(200)	65,02°	(200)	51,52°
(211)*	73,19°	(220)	76,37°	(211)	82,33°	(220)	75,85°
(220)	87,02°	(311)	92,94°	(220)	98,94°	(311)	92,22°
(310)*	100,64°	(222)	98,44°	(310)	116,38°	(222)	97,65°
(222)	114,92°	(400)	121,93°	(222)	137,13°		
(321)	131,17°	(331)	144,67°				
(400)	153,59°	(420)	155,65°				

* Данные в дальнейшем использовали для аналитических расчетов.

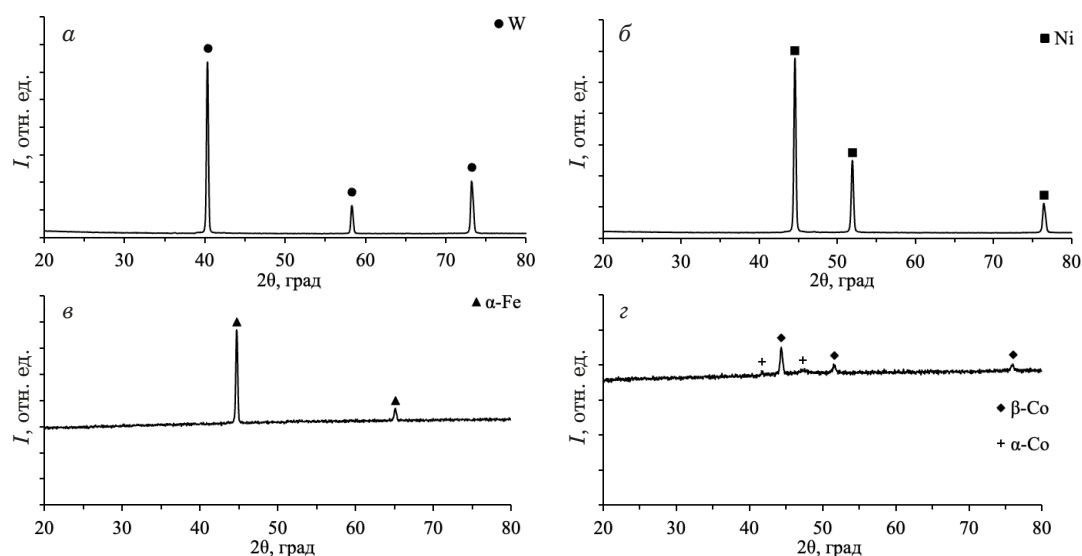


Рис. 2. Дифрактограммы порошков W (а), Ni (б), Fe (в), Co (г)

Fig. 2. XRD patterns of W (a), Ni (b), Fe (c), and Co (d) powders

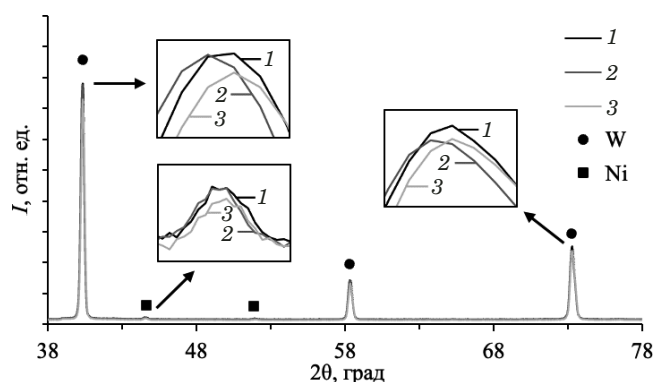


Рис. 3. Дифрактограммы порошковой смеси W + 1 % масс. Ni (1 – 3 — номер эксперимента)

Fig. 3. XRD patterns of W + 1 wt.% Ni powder mixture (1 – 3 — number of the experiment)

ческие частицы изометричной формы размером 2 – 5 мкм. В порошке никеля наблюдаются частицы кубической формы размером 1 – 2 мкм, в порошке железа — агломераты сферических частиц размером до 5 мкм. В порошке кобальта присутствуют сильно неизометричные пористые частицы игольчатой формы толщиной не более 5 и длиной до 50 мкм.

Рентгеновские дифрактограммы порошков (рис. 2) показывают, что в порошках вольфрама и никеля примесные фазы отсутствуют. На дифрактограмме порошка железа наблюдаются РДМ только α-Fe. На дифрактограмме порошка кобальта идентифицированы РДМ α- и β-Co, но β-Co — основная фаза. Отметим, что интенсивность дифракционных максимумов α-Co находится на пределе обнаружения.

Для оценки равномерности перемешиванияготавливаемых эталонов и статистических погрешностей результатов проводили повторные рентгеновские исследования порошковых образцов W + 1 % масс. Ni (рис. 3). Для каждого из трех экспериментов кювету наполняли заново.

В табл. 2 приведены значения угловых положений и интенсивностей основных РДМ вольфрама и никеля, полученные в результате трех независимых измерений.

Видно, что относительное среднеквадратичное отклонение (СКО) регистрируемых пиковой ($I_{\max}$) и интегральной (Int) интенсивностей дифракционных максимумов вольфрама не превышает 10 %. Для относительно слабоинтенсивных дифракционных максимумов никеля относительный разброс для пиковых интенсивностей составил 3 и 9 % соответственно. Таким образом, можно полагать, что относительная погрешность измеряемых интенсивностей не превышает 10 %.

На рис. 4 приведены избранные участки дифрактограмм порошковых эталонов W – Ni, W – Fe, W – Co.

Детектирование фазы в образце при разбавлении проводили при наличии как минимум одного дифракционного максимума, пиковая интенсивность которого, рассчитанная от усредненной линии фона, превышала утроенное среднеквадратичное отклонение фонового сигнала (3σ). Чувствительность определяли по образцу с наименьшим содержанием добавки. В исследуемых порошковых эталонах чувствительность к Ni составила 0,5, Fe — 1, Co — 3 % масс. Отметим, что чувствительность к наличию и содержанию фаз при анализе порошковых образцов обычно оказывается ниже, чем при анализе полированных

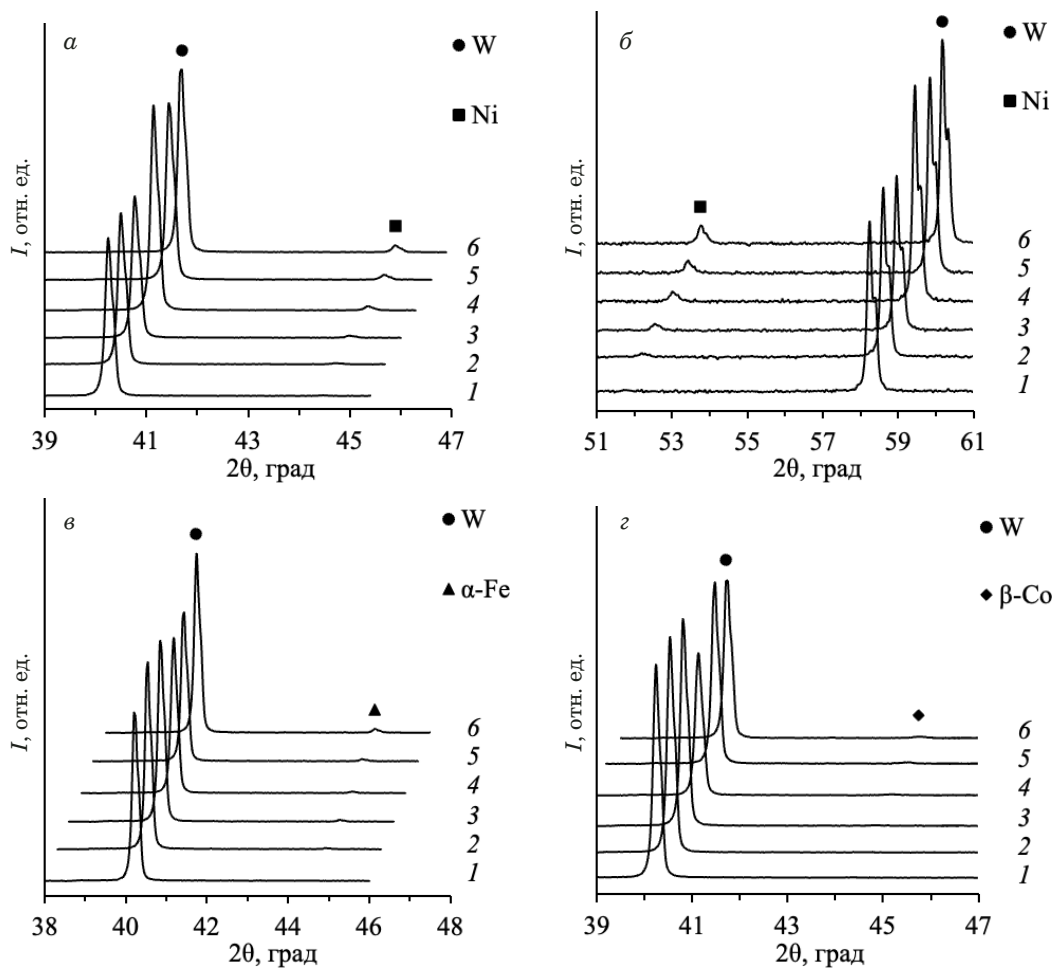


Рис. 4. Участки дифрактограмм порошковых эталонов W – Ni (а, б), W – Fe (в), W – Co (г) при содержании добавки 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) и 5 % масс. (6)

Fig. 4. Sections of the XRD patterns of the powder standards W — Ni (a, b), W — Fe (c), W — Co (d) with a different content of the additive 0.5 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), and 5 wt.% (6)

Таблица 2. Значения угловых положений и абсолютной интенсивности РДМ вольфрама и никеля, зарегистрированные по результатам трех определений

Table 2. Values of angular positions and absolute intensity of tungsten and nickel XRD maxima according to the results of three XRD experiments

РДМ	2θ, град.	Отн. СКО для 2θ, %	$I_{\max}$, отн. ед.	Отн. СКО для $I_{\max}$, %	Int, отн. ед.	Отн. СКО для Int, %
W	(110)	0,03	82 112	3	764 183	3
			89 294		736 510	
			82 279		682 743	
	(200)	0,02	16 007	1	147 348	4
			15 385		144 378	
			15 546		131 266	
	(211)	0,02	38 714	9	324 631	5
			30 713		300 875	
			29 032		274 263	
Ni	(111)	0,02	838	3	6848	6
			878		7484	
			796		6097	
	(200)	0,03	396	9	3716	1
			379		3798	
			291		3684	

образцов [18]. Поэтому указанные чувствительности могут рассматриваться как максимальные значения.

При построении градуировочных графиков учитывали экспериментально определенную чувствительность. Количество точек, использованных для построения градуировки, составляло 6 (для W – Ni), 5 (для W – Fe) и 3 (для W – Co). Для аналитических расчетов выбирали интенсивности максимумов, отмеченные в табл. 1. Кроме того, для систем состава W + M, где M — Ni, Fe, Co, предполагали пропорциональную зависимость интегральной интенсивности РДМ I_i и массовой доли x_i i -й фазы в образце.

Использовали следующее выражение для массовой доли фазы M:

$$x_M = \frac{I_M / k_M}{I_M / k_M + I_W / k_W}, \quad (1)$$

где k_M , k_W — постоянные коэффициенты для рассматриваемой системы.

Выражение (1) можно представить в следующем виде:

$$\frac{v_M}{v_W} = \frac{I_M}{I_W} \frac{k_W}{k_M}. \quad (2)$$

Зная массовую долю фазы M в порошковой двухфазной смеси состава W + M и имея результаты рентгенодифракционных исследований этой смеси, с использованием (2) можно определить отношение коэффициентов k_M и k_W . Это отношение для наиболее интенсивных максимумов фаз совпадает с отношением так называемых «корундовых чисел» [19].

Эти величины могут быть рассчитаны по известным структурным данным с применением соотношений

$$\frac{k_M}{k_W} = \frac{I_{M(hkl)}}{I_{W(hkl)}}, \quad (3)$$

$$I_{(hkl)} = \frac{\rho |F_{hkl}|^2 (1 + (\cos 2\theta)^2)}{\mu_m V_c^2 (\sin \theta)^2 \cos \theta}, \quad (4)$$

где ρ — плотность вещества; μ_m — массовый коэффициент поглощения; F_{hkl} — структурная ам-

плитуда; V_c — объем элементарной ячейки; θ — значение брэгговского угла.

Аппроксимируя градуировочные графики, можно провести сравнение с теоретическими значениями, рассчитанными по (3) и (4).

Градуировочные графики представлены на рис. 5 (прямые — аппроксимация в соответствии с (2)). Видно, что в системе W – Ni коэффициент линейной корреляции близок к единице. Однако следует отметить: он не учитывает нулевого значения свободного члена линейной функции.

Угловые коэффициенты, рассчитанные путем линейной аппроксимации экспериментальных данных функцией (2) (эксп.) и по структурным данным с использованием выражений (3) – (4) (теор.), приведены в табл. 3 (погрешности рассчитаны для доверительной вероятности 0,95).

Сравнение полученных двумя способами значений показывает, что оценки с использованием теоретических расчетов по структурным данным не отражают реальной картины, наблюдаемой в эксперименте.

Заметим, что вследствие невысокой чувствительности к кобальту применение полученных градуировочных графиков для системы W – Co далее не рассматривалось.

Для W – Fe и W – Ni погрешности угловых коэффициентов градуировочных графиков включают неопределенность измерения интенсивностей при подстановке средних значений. Целесообразно оценивать долю никеля в вольфраме по соотношениям дифракционных максимумов никеля с индексами (111) и вольфрама с индексами (110), (211) или (310). В этом случае относительная погрешность определения доли никеля не превышает 10 %. Для оценки доли железа в вольфраме предпочтительны дифракционные максимумы α -Fe (110) и вольфрама с индексами (110) и (211). Относительная погрешность определения доли железа в этом случае не выше 15 %.

При применении на практике полученных соотношений предполагается использование отношения пар всех измеренных интенсивностей дифракционных линий (см. табл. 3). При этом пере-

Таблица 3. Угловые коэффициенты градуировочных графиков

Table 3. Values of angular coefficients of the XRD calibration plots

РДМ	$k_{M(hkl)}/k_{W(hkl)}$	Ni (111)	Ni (200)	α -Fe (110)	β -Co (111)
W (110)	эксп.	$0,72 \pm 0,07$	$0,36 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,16$
	теор.	0,95	0,44	0,18	0,13
W (211)	эксп.	$1,93 \pm 0,16$	$0,96 \pm 0,12$	$0,95 \pm 0,13$	$0,87 \pm 0,49$
	теор.	2,63	1,23	0,50	0,36
W (310)	эксп.	$3,63 \pm 0,35$	$1,79 \pm 0,19$	$1,79 \pm 0,27$	$1,64 \pm 0,57$
	теор.	4,78	2,22	0,91	0,65

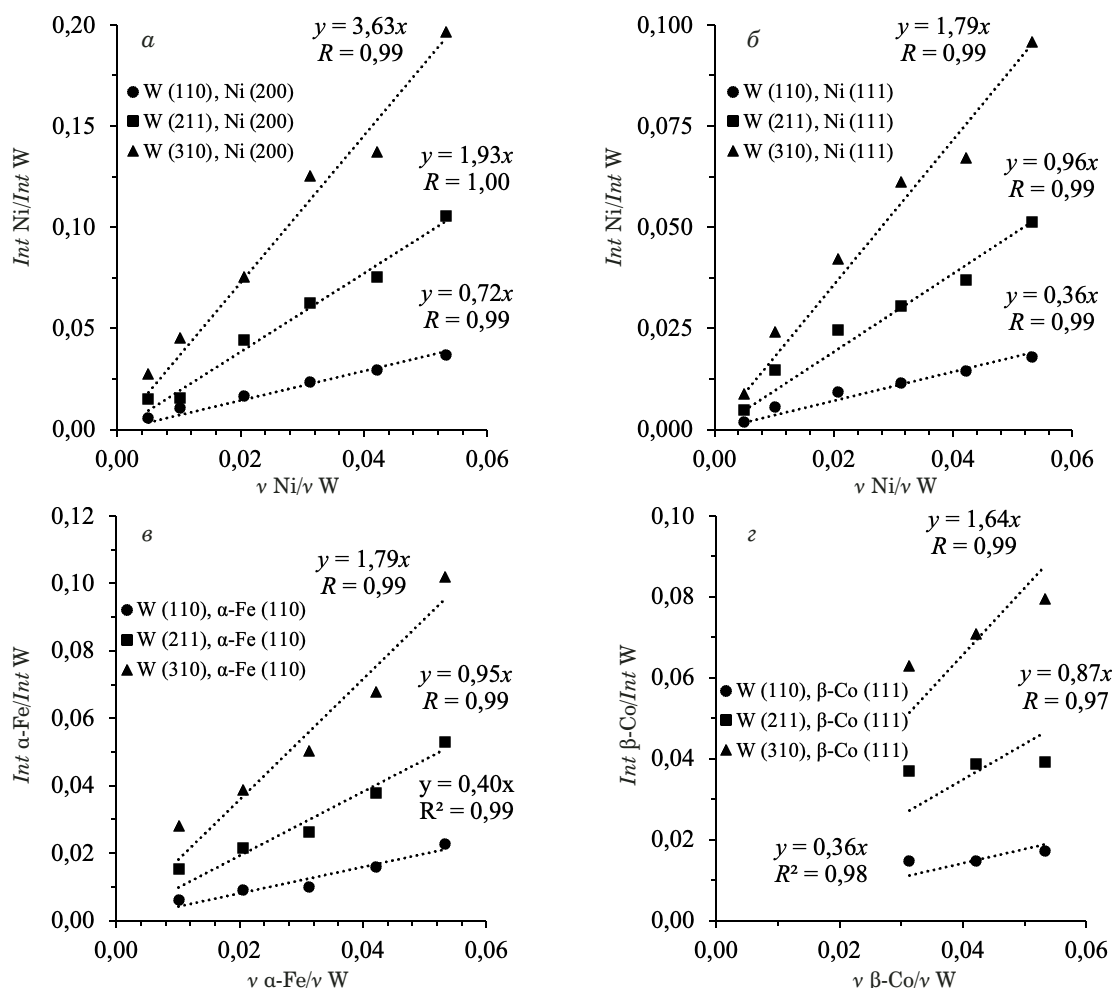


Рис. 5. Градуировочные графики для систем W – Ni (а, б), W – Fe (в), W – Co (г)

Fig. 5. XRD calibration plots of the powder standards W – Ni (a, b), W – Fe (c), W – Co (d)

сечение доверительных интервалов рассчитанных значений массовых долей обеспечивает дополнительную надежность результата, а возможные отклонения — информацию о преимущественной ориентации кристаллитов в образце или иных систематических погрешностях.

Заключение

Подготовленные стандартные образцы порошков систем W – Ni, W – Fe, W – Co (содержание добавки — 0,5 – 5,0 % масс.) анализировали методом рентгеновской дифракции. Проведенные исследования показали, что чувствительность к Ni составила 0,5, Fe — 1, Co — 3 % масс. Массовые доли никеля и железа в бинарных системах с вольфрамом можно рассчитать с применением соотношений интенсивностей дифракционных максимумов. При этом в системе W – Ni относительную точность в 10 % обеспечивает анализ интенсивностей дифракционных максимумов никеля с индексами (111) и вольфрама с индексами (110), (211) или (310). В системе W –

(α-Fe) относительную точность в 15 % дает анализ интенсивностей дифракционных максимумов железа (110) и вольфрама (110) и (211).

Финансирование, благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-79-10080). Авторы выражают благодарность П. В. Андрееву за помощь в анализе и интерпретации результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Senthilnathan N., Raja Annamalai A., Venkatachalam G. Sintering of Tungsten and Tungsten Heavy Alloys of W-Ni-Fe and W-Ni-Cu: a Review / Transactions of the Indian Institute of Metals. 2017. Vol. 70. N 5. P. 1161 – 1176. DOI: 10.1007/s12666-016-0936-2
2. Savitsky E. M., Povarova K. B., Makarov P. V. Tungsten metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1978. — 224 p. [in Russian].

3. **Wurster S., Baluc N., Battabyal M., et al.** Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials / *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 442. N 1 – 3. P. 181 – 189. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.02.074
4. **Sahin Y.** Recent Progress in Processing of Tungsten Heavy Alloys / *Journal of Powder Technology*. 2014. Vol. 3 – 4. P. 1 – 22. DOI: 10.1155/2014/764306
5. **German R. M.** Sintered tungsten heavy alloys: Review of microstructure, strength, densification, and distortion / *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2022. Vol. 108. Art. ID 105940. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.105940
6. **Johnson J. L.** Sintering of refractory metals / *Sintering of Advanced Materials*. 2010. P. 356 – 388. DOI: 10.1533/9781845699949.3.356
7. **Das J., Kiran U., Chakraborty A., Prasad N.** Hardness and tensile properties of tungsten based heavy alloys prepared by liquid phase sintering technique / *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. N 3. P. 577 – 583. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.08.003
8. **Lassner E., Schubert W.-D.** Tungsten. — Springer, 1999. — 422 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-4907-9
9. **Blagoveshenskiy Yu. V., Isaeva N. V., Blagoveshenskaya N. V., et al.** Methods of compacting nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis / *Inorganic Materials Applied Research*. 2015. Vol. 6. N 5. P. 415 – 426. DOI: 10.1134/S2075113315050032
10. **Huang K., Estel L., Wu L., et al.** Tungsten Heavy Alloys Processing via Microwave Sintering, Spark Plasma Sintering, and Additive Manufacturing: a Review / *Process*. 2022. Vol. 10. N 11. Art. ID 2352. DOI: 10.3390/PR10112352
11. **Chuvildeev V. N., Nokhrin A. V., Boldin M. S., et al.** Impact of mechanical activation on sintering kinetics and mechanical properties of ultrafine-grained 95W-Ni-Fe tungsten heavy alloys / *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 773. P. 666 – 688. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.09.176
12. **Ding L., Xiang D., Li Y., et al.** Effects of sintering temperature on fine-grained tungsten heavy alloy produced by high-energy ball milling assisted spark plasma sintering / *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 33. P. 65 – 69. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.02.017
13. **Ogundipe A., Greenberg B., Braidia W., et al.** Morphological characterisation and spectroscopic studies of the corrosion behaviour of tungsten heavy alloys / *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48. N 10. P. 3281 – 3297. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.12.004
14. **Rietveld H. M.** The Rietveld method / *Physica Scripta*. 2014. Vol. 89. N 9. Art. ID 098002. DOI: 10.1088/0031-8949/89/9/098002
15. **Drozhilkin P. D., Smetanina K. E., Andreev P. V., et al.** Assessment of the data repeatability of x-ray diffraction study for silicon nitride powders of different dispersion / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2022. Vol. 88. N 4. P. 27 – 32 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-4-27-32
16. **Guo L., Tjahjono M., Schreyer M., Garland M.** A multi-component calibration approach to the microabsorption problem involving inorganic mixtures / *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. N 1. P. 25 – 31. DOI: 10.1107/S0021889810053094
17. **Xu H., He L.-L., Pei Y.-F., et al.** Recent progress of radiation response in nanostructured tungsten for nuclear application / *Tungsten*. 2021. Vol. 3 – 4. DOI: 10.1007/s42864-021-00075-9
18. **Andreev P. V., Smetanina K. E., Lantsev E. A.** Study of the phase composition of fine-grained tungsten carbide based ceramic materials by X-ray phase analysis / *Industr. Lab. Mater. Diagn*. 2019. Vol. 85. N 8. P. 37 – 42 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42
19. **Pecharsky V., Zavaliy P.** Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. — Springer, 2005. — 713 p. DOI: 10.1007/978-0-387-09579-0

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-59-75>**ПОЛЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ
В ОКРЕСТНОСТИ ЗАПОЛНЕННЫХ МОНТАЖНЫХ
ОТВЕРСТИЙ ПАНЕЛИ КРЫЛА САМОЛЕТА****© Святослав Игоревич Елеонский¹, Михаил Дмитриевич Зайцев¹,
Юрий Григорьевич Матвиенко², Владимир Сергеевич Писарев^{1*}**¹ Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н. Е. Жуковского, Россия, 140180, Московская область, г. Жуковский, ул. Жуковского, д. 1; *e-mail: VSP5335@mail.ru² Институт машиноведения им. А. А. Благоднарова РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4.*Статья поступила 8 мая 2024 г. Поступила после доработки 8 мая 2024 г.**Принята к публикации 28 мая 2024 г.*

Проведены испытания на сопротивление усталости двух геометрически одинаковых конструктивно подобных моделей нижней панели крыла коммерческого самолета. Панели отличались способом установки монтажных болтов, соединяющих обшивку и стрингер. В первой панели перед монтажом обшивки и стрингера выполняли холодное упрочнение отверстий. Во второй панели после сверления и развертывания дополнительную обработку отверстий не проводили. Болты устанавливали с натягом в пределах от 1,3 до 2,1 % для первой панели и от 2,9 до 3,2 % — для второй панели. Вариации в значениях натяга вызваны наличием полей допуска на диаметры как болтов, так и монтажных отверстий. Сравнение указанных технологий проведено на основе исследования полей остаточных напряжений. Выполнен анализ величин компонент остаточных напряжений в окрестности монтажных отверстий в обшивке, которые заполнены болтами с натягом. Компоненты остаточных напряжений определяли на основе метода сверления отверстия и метода последовательного наращивания длины трещины (ПНДТ). Деформационный отклик измеряли методом электронной спекл-интерферометрии. Первый (дискретный) метод, основанный на сверлении зондирующего отверстия, дает возможность количественно определять компоненты остаточных напряжений, начиная с расстояния 1,1 мм от контура монтажного отверстия. Второй (непрерывный) метод заключается в последовательном наращивании длины искусственного надреза. Разработан новый вариант метода ПНДТ, который обеспечивает определение параметров механики разрушения для надрезов, распространяющихся в зоне контактного взаимодействия. Он состоит в том, что в середине расстояния между исследуемыми монтажными отверстиями выполняют исходное сквозное отверстие, от контура которого и начинается последовательность искусственных надрезов. Конечной точкой этой последовательности является внешний контур болта. Такой подход обеспечивает анализ полей остаточных напряжений, возникающих при двух технологиях установки болтов, путем сравнения величин КИН. Оба экспериментальных подхода выявляют преимущества соединения с болтами, установленными в упрочненное отверстие. Обоснована и наглядно продемонстрирована высокая эффективность и надежность методов определения остаточных напряжений, использующих оптико-интерференционные измерения деформационного отклика на локальное удаление материала. Эти методы основаны на получении интерферограмм высокого качества, которые обеспечивают разрешение интерференционных полос предельной плотности непосредственно на контуре зондирующего отверстия или на берегах искусственного надреза.

Ключевые слова: конструктивно подобная модель; болтовые соединения; остаточные напряжения; метод сверления отверстия; метод последовательного наращивания длины трещины; электронная спекл-интерферометрия.

**FIELDS OF RESIDUAL STRESSES NEAR FILLED ASSEMBLAGE HOLES
OF THE AIRCRAFT WING PANEL****© Svyatoslav I. Eleonsky,¹ Mikhail D. Zaitsev,¹
Yury G. Matvienko,² Vladimir S. Pisarev^{1*}**

¹ N. E. Zhukovsky Central AeroHydrodynamics Institute, 1, Zhukovskogo ul., Zhukovsky, Moscow obl., 140180, Russia; *e-mail: VSP5335@mail.ru

² Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Science, 4, Mal'yi Kharitonyevskiy per., Moscow, 101000, Russia.

Received May 8, 2024. Revised May 8, 2024. Accepted May 28, 2024.

Fatigue tests of two geometrically identical and similar in design models of the lower wing panel of a commercial aircraft were performed. The models differ in the way of mounting bolts which join the skin and stringers. Cold expansion of holes drilled both in the skin and stringer has been performed for the first panel before joining. No additional treatment of holes was performed in the second panel after drilling pilot holes and final reaming. Bolts are mounted with the interference fit ranging from 1.3 to 2.1% and from 2.9 to 3.2% for the first and the second panel, respectively. The range of the interference fit values is attributed to the tolerance fields for the diameters of bolts and assemblage holes. A comparison of both technologies proceeded from the experimental study of residual stress fields. The second stage, which is the subject of present paper, includes the analysis of the values of residual stress components in the vicinity of skin holes filled by bolts mounted with the interference fit. The components of residual stressed were determined using the method of hole drilling and successive cracking (crack compliance) method. The deformation response was measured by electronic speckle-pattern interferometry. The first point-wise method, based on drilling a probe hole, provides the quantitative determination of residual stress components, starting from a distance of 1.1 mm from the assemblage hole edge. The second technique consists in successive extension of the notch length. A new version of the crack compliance technique providing the determination of fracture mechanics parameters for notches propagating in the contact zone has been developed. The essence of this approach consists in drilling the initial hole equidistant from two assemblage holes of interest. The edge of this through hole is a starting point of the sequence of artificial notches, the end point of this sequence is the outer contour of the bolt. This approach provides quantitative analysis of residual stress fields proceeding from the comparison of the values of stress intensity factors (SIF) related to different technologies of bolt mounting. Two experimental approaches reveal advantages of joining with bolts mounted into cold-expanded holes. The high efficiency and accuracy of the methods for residual stress determination which employ optical interferometric measurements of the deformation response to local removing of the material is substantiated and clearly demonstrated. The methods are based on recording high-quality interferograms, which provide the resolution of interference fringes of the ultimate density directly on the hole edge and along borders of the artificial notch.

Keywords: design-similar model; bolted joints; residual stress; hole drilling technique; crack compliance method; electronic speckle-pattern interferometry.

Введение

Технология подготовки монтажных отверстий и выбор способа установки болтов — факторы, оказывающие значительное влияние на усталостную прочность соединений авиационных конструкций [1, 2]. Технология монтажа определяет распределения компонент остаточных напряжений в окрестности индивидуальных элементов болтовых соединений. Количественный анализ величин действующих и остаточных напряжений в окрестности болтов, установленных с натягом, является необходимым звеном при обосновании усталостной прочности соединений [3 – 9]. Экспериментальные методы, основанные на локальном удалении материала и оптико-интерференционных измерениях деформационного отклика, весьма эффективны для количественного определения остаточных напряжений в нерегулярных зонах конструкций [10].

В работе [10] представлены результаты определения полей остаточных напряжений в четырех образцах различных типов, вырезанных из конструктивно подобных панелей крыла коммерческого самолета после демонтажа болтового соединения обшивки и стрингера. Целью исследований являлось сравнение значений главных компонент остаточных напряжений, которые со-

храняются в элементах обшивки крыла по завершении испытаний на усталостную прочность. Испытания проводили на двух конструктивно подобных панелях с одинаковыми параметрами цикла нагружения: размах напряжений $\Delta\sigma = 140$ МПа; коэффициент асимметрии $R = 0,01$. Схемы панелей и приложения нагрузки приведены в статье [10]. Панели имели обозначения ZA и ZB и отличались технологией установки крепежных болтов, соединяющих обшивку со стрингером. В панели ZA исходные отверстия после сверления и развертывания были упрочнены методом дорнирования (холодного упрочнения) с натягом 0,5 %. Перед монтажом панели ZB такую процедуру не использовали. В панели ZB болты устанавливали с натягом от 2,9 до 3,2 %, что связано с полями допуска на диаметры как болтов, так и монтажных отверстий. Для панели ZA величина натяга составляла от 1,3 до 2,1 %. Обе панели выдержали нагружение в пределах назначенного ресурса $N_F = 125\,000$ циклов без разрушения в зачетной зоне. На первом этапе после завершения испытаний панели крыла были разобраны на фрагменты для изготовления образцов. При этом болты из монтажных отверстий диам. 10 мм удалили. Второй этап исследований связан с определением полей остаточных напря-

жений в окрестности монтажных отверстий, заполненных болтами. Для этого использовали плоские образцы одинаковой геометрии с размерами $215 \times 200 \times 10$ мм, обозначенные как Z5 и Z6 (рис. 1). Монтажные отверстия выполняли с использованием холодного упрочнения и без него для образцов Z5 и Z6 соответственно. Образец Z5 вырезали из участка панели ZA в непосредственной близости от образца Z3 [10], образец Z6 — из участка панели ZB в непосредственной близости от образца Z4 [10].

Объекты экспериментального исследования

Экспериментальное определение остаточных напряжений методом сверления отверстия проводили на двух образцах, вырезанных из равномерно нагруженных зон конструктивно подобных панелей крыла коммерческого самолета. Образцы с нечетными и четными номерами относились к панелям ZA и ZB соответственно. Три пары центральных монтажных отверстий в каждом образце заполнялись штатными крепежными болтами, установленными с указанным выше натягом (см. рис. 1). На начальном этапе работы для определения компонент остаточных напряжений использовался метод сверления отверстия, а на заключительном этапе — метод последовательного наращивания длины трещины. В обоих случаях деформационный отклик на локальное удаление материала измерялся методом электронной спекл-интерферометрии [11, 12]. Общий вид обоих образцов после проведения экс-

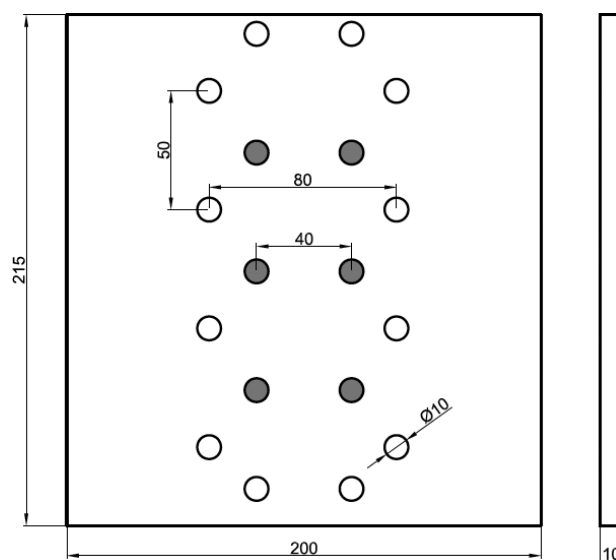


Рис. 1. Геометрические размеры образцов Z5 и Z6 с сеткой монтажных отверстий

Fig. 1. Geometrical dimensions of specimens Z5 and Z6 with a grid of assemblage holes

периментов, используемая система координат и направление циклической нагрузки показаны на рис. 2.

Исходные данные для метода сверления отверстия

Экспериментальная информация имеет вид картин интерференционных полос, которые возникают при сверлении зондирующего отверстия

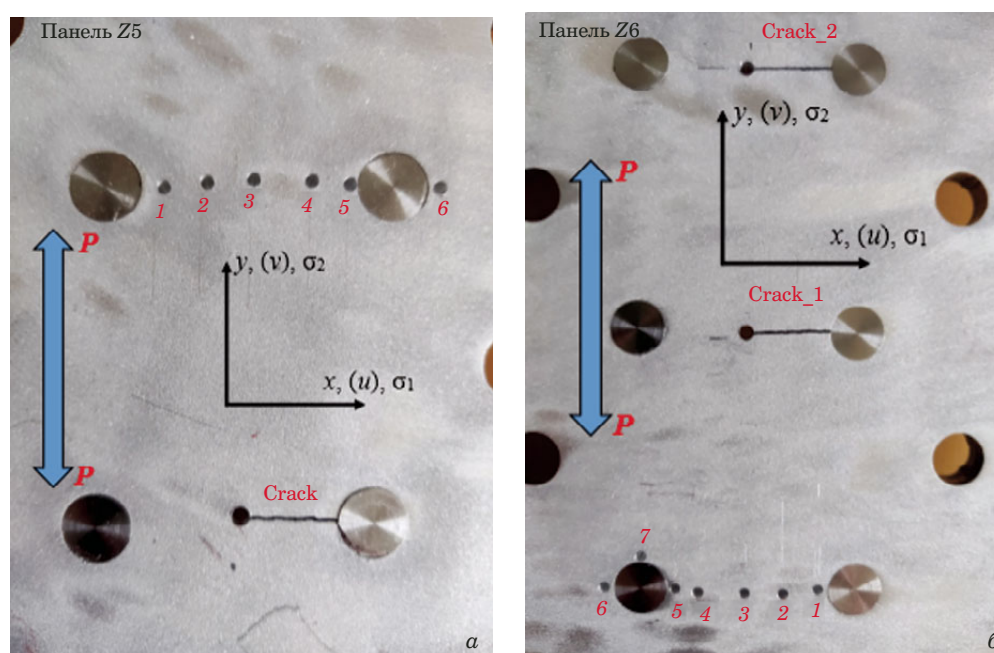


Рис. 2. Фрагменты образцов Z5 (а) и Z6 (б) с сеткой зондирующих отверстий и искусственными надрезами

Fig. 2. Fragments of specimens Z5 (a) and Z6 (b) with a grid of probe holes and artificial notches

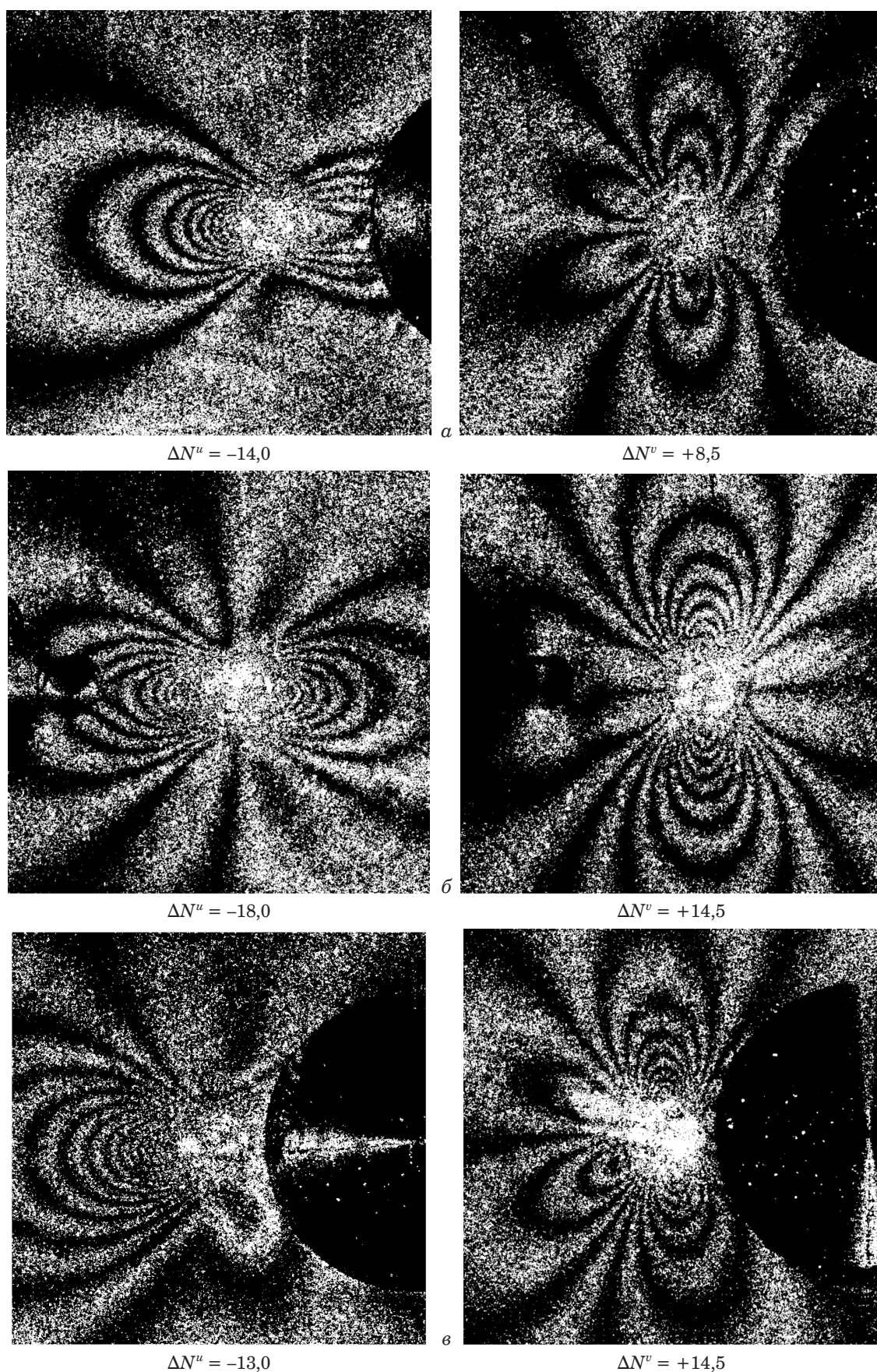


Рис. 3. Картины интерференционных полос, полученные для образца Z5 в терминах тангенциальных компонент перемещений u (слева) и v (справа), после сверления отверстий в точках 1 (а), 4 (б), 6 (в)

Fig. 3. Specimen Z5. Interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u (at the left) and v (at the right) as the result of hole drilling at point 1 (a), 4 (b), 6 (c) (diameter $2r_0 = 1.9$ mm)

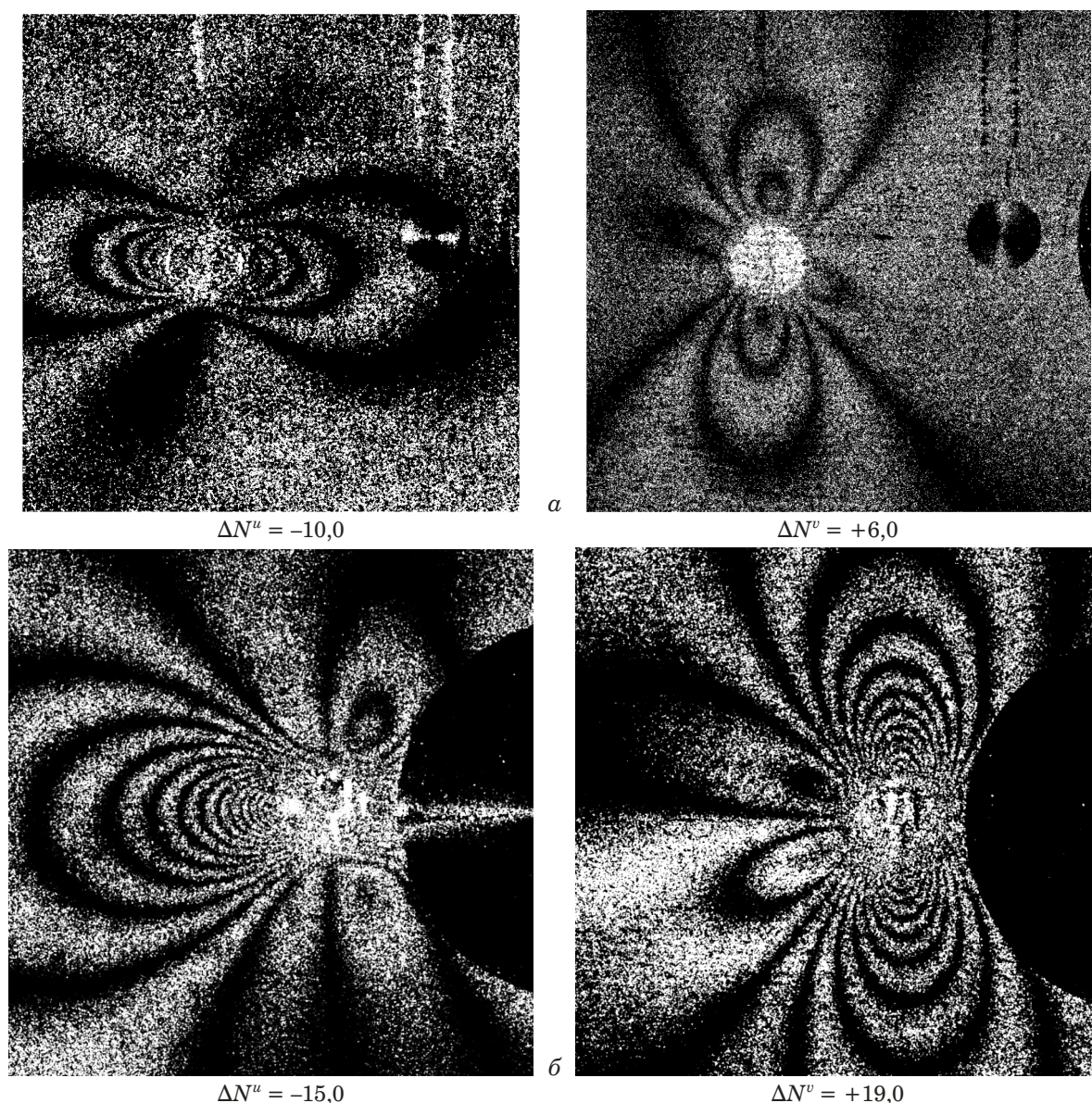


Рис. 4. Картины интерференционных полос, полученные для образца Z6 в терминах тангенциальных компонент перемещений u (слева) и v (справа) после сверления отверстий в точках 2 (а) и 6 (б)

Fig. 4. Specimen Z6. Interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u (at the left) and v (at the right) as the result of hole drilling at point 2 (a) and 6 (b) (diameter $2r_0 = 1.9$ mm)

в поле остаточных напряжений. Эти интерферограммы количественным образом описывают распределения тангенциальных компонент перемещений u и v в направлении координатных осей x и y соответственно. Подробное описание экспериментального подхода приведено в работах [10 – 12]. Все зондирующие отверстия, выполненные твердосплавным сверлом, имеют диаметр $2r_0 = 1,9$ мм. Во всех случаях глубина несквозных отверстий h отвечает условию $h \geq 3r_0$. Типичные картины интерференционных полос, полученные для образца Z5, показаны на рис. 3.

Картины интерференционных полос, полученные для образца Z6, представлены на рис. 4.

Все полученные интерферограммы, часть которых приведена выше, характеризуются высоким качеством. Таким образом, обеспечивается надежное разрешение полос непосредственно на контуре отверстия. Как характерные следует отметить картины полос на рис. 3, а (слева) и рис. 4, б (справа), где на отверстиях диаметром $2r_0 = 1,9$ мм надежно идентифицируются 18 и 19 полос соответственно. Кроме того, конфигурация картин интерференционных полос наглядно свидетельствует, что направления координатных осей x и y практически совпадают с направлениями главных остаточных напряжений σ_1 и σ_2 соответственно. Это означает, что для определения главных компонент остаточных напряжений в

Таблица 1. Результаты обработки картин интерференционных полос и величины остаточных напряжений в образце Z5
Table 1. Interpretation of interference fringe patterns and values of residual stress components in Specimen Z5

Номер точки (см. рис. 2)	Δx , пикс.	Δx , мм	ΔN^u , полос	ΔN^v , полос	Δu , мкм	Δv , мкм	σ_1 , МПа	σ_2 , МПа
1	122	2,26	-14,0	+8,5	-5,32	+3,23	-93,2	+31,8
2	228	4,22	-13,0	+7,5	-4,94	+2,85	-87,7	+26,3
3	252	4,66	-8,5	+7,0	-3,23	+2,66	-51,5	+34,7
4	350	6,48	-18,0	+16,0	-6,84	+6,08	-105,6	+83,3
5	10	0,185	-12,0	+16,5	-4,56	+6,27	-54,1	+104,3
	198	3,66						
6	34	0,63	-13,0	+14,5	-4,94	+5,51	-68,1	+84,8

Таблица 2. Величины главных компонент остаточных напряжений вдоль линии A в образце Z5
Table 2. Values of principal components of residual stresses along line A in specimen Z5

Параметры	Номер точки						Граница контура монтажного отверстия
	6	1	2	3	4	5	
x , мм	1,58	2,15	8,17	14,73	23,11	28,7	29,8 ($\Delta x = 1,1$ мм)
σ_1 , МПа	-68,1	-93,3	-87,7	-51,5	-105,6	-54,1	
σ_2 , МПа	+84,8	+31,8	+26,3	+34,7	+83,3	+104,3	

Таблица 3. Результаты обработки картин интерференционных полос и величины остаточных напряжений в образце Z6
Table 3. Interpretation of interference fringe patterns and values of residual stress components in specimen Z6

Номер точки (см. рис. 2)	Δx , пикс.	Δx , мм	ΔN^u , полос	ΔN^v , полос	Δu , мкм	Δv , мкм	σ_1 , МПа	σ_2 , МПа
1	58	1,07	-14,5	+20,0	-5,51	+7,60	-65,2	+126,6
2	254	4,70	-10,0	+6,0	-3,80	+2,28	-66,8	+22,1
3	300	5,55	-9,0	+3,5	-3,42	+1,33	-65,4	+4,1
4	376	7,0	-14,5	+13,5	-5,51	+5,13	-83,4	+72,3
5	24	0,44	-10,0	+17,0	-3,80	+6,46	-36,0	+114,1
	118	2,18						
6	48	0,89	-15,0	+19,0	-5,70	+7,22	-72,3	+116,8

Образец Z6 с болтами, начальная точка A1 надреза C1 ($2r_0 = 2,5$ мм)

A1 глухое отверстие $h = 7,5$ мм	-14,0	+8,0	-5,32	+3,04	-71,5	+20,9
A1 сквозное отверстие $t = 10,0$ мм	-14,5	+8,5	-5,51	3,23	-73,5	+23,0

тонких пластинах можно использовать алгоритм, подробно изложенный в работе [10].

Результаты определения остаточных напряжений

Сетки зондирующих отверстий в образце Z5 и образце Z6 показаны на рис. 2, а и б. Полученные результаты обработки картин интерференционных полос и определения главных компонент остаточных напряжений для этих образцов приведены в табл. 1 – 4. Величина Δx обозначает расстояние между контурами соседних как зондирующих, так и монтажных отверстий. Все представленные данные относятся к условной линии A, направление которой для обо-

их образцов совпадает с координатной осью x (см. рис. 2).

При анализе данных, приведенных в табл. 1 – 4, следует учитывать следующие обстоятельства. Величины главных компонент остаточных напряжений определяются по следующим формулам [10]:

$$\sigma_1 = \frac{E}{2r_0} \left\{ \frac{a\Delta u + b\Delta v}{a^2 - b^2} \right\}, \sigma_2 = \frac{E}{2r_0} \left\{ \frac{a\Delta v + b\Delta u}{a^2 - b^2} \right\}, \quad (1)$$

где r_0 — радиус отверстия; E — модуль упругости материала; μ — коэффициент Пуассона изотропного материала; Δu и Δv — приращения диаметра зондирующего отверстия в направлении глав-

ных напряжений σ_1 и σ_2 ; $a = (\alpha_1 - 1)$, $b = (\alpha_2 - \mu)$, α_1 и α_2 — коэффициенты концентрации напряжений при одноосном растяжении пластины с несквозным отверстием. Для зондирующих отверстий, расположенных в регулярной зоне конструкции (на расстояниях от контура монтажных отверстий $\Delta x \geq 5r_0 = 4,5$ мм), значения коэффициентов α_1 и α_2 находятся на основе численного решения упругой задачи о концентрации напряжений, схема которой приведена на рис. 5, а. Для обоих образцов этому решению отвечают точки 2, 3 и 4. В этом случае для несквозных зондирующих отверстий, глубина которых $h \geq 3r_0$, величины коэффициентов концентрации напряжений $\alpha_1 = 3,0$, $\alpha_2 = 1,0$.

Для точек 1, 5 и 6, расположенных в окрестности монтажных отверстий, которые заполнены болтами с натягом, использование формул (1) со значениями $\alpha_1 = 3,0$ и $\alpha_2 = 1,0$ приводит к некоторым погрешностям определения главных компонент остаточных напряжений. Значения коэффициентов концентрации напряжений, которые соответствуют реальному взаимному расположению зондирующего и монтажного отверстий, можно получить на основе численного решения упругой задачи, схематично показанной на рис. 5, б. Данная задача является более сложной, чем определение коэффициентов концентрации напряжений в толстой плите с несквозным отверстием (см. рис. 5, а). Тем не менее современные вычислительные средства позволяют получить численное решение с высокой степенью точности. Однако реализация подобной процедуры выходит за рамки данной работы. Кроме того, следует учитывать, что основная задача — сравнение величин остаточных напряжений в окрестности заполненных монтажных отверстий, выполненных по двум различным технологиям. Это означает, что погрешности определения компонент остаточных напряжений одинаковы для зондирующих отверстий, выполненных у монтажных отверстий обоих типов.

Поэтому оценку возможных погрешностей проводят на основе сравнения величин компонент остаточных напряжений, полученных для различных значений коэффициентов α_1 и α_2 . Для этого выбирают величины коэффициентов кон-

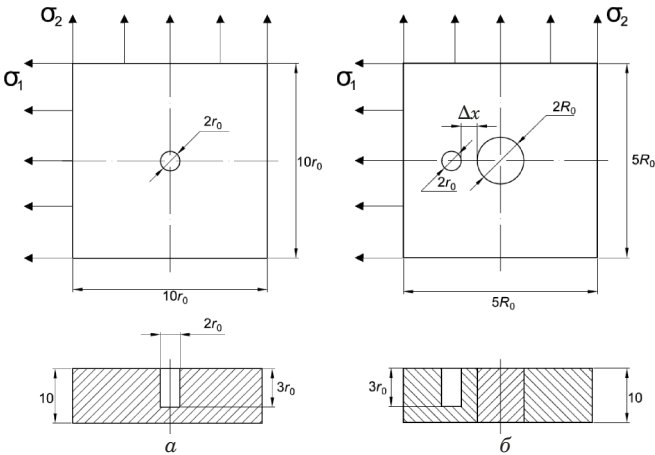


Рис. 5. Схемы определения коэффициентов концентрации напряжений на основе численного решения упругой задачи в регулярной зоне (а) и в области заполненного отверстия (б)

Fig. 5. Schemes of SIF determination from the numerical solution of elastic problem in a regular zone (a) and in the area containing filled hole (b)

центрации напряжений α_1 и α_2 , которые в какой-то мере соответствуют таковым при сверлении зондирующего отверстия в окрестности заполненного монтажного отверстия. Это можно сделать, например, опираясь на результаты экспериментальных исследований, приведенных в [11]. На основе прецизионных измерений тангенциальных компонент перемещений на контуре отверстия в прямоугольном образце, которое заполнено стальной шайбой с натягом 1,2 %, при последовательном увеличении растягивающей нагрузки установлено, что $\alpha_1 = 2,0$; $\alpha_2 = 0,6$. Поскольку зондирующие отверстия расположены на некотором удалении от контура монтажного отверстия, заполненного болтом с натягом, для оценки возможных погрешностей предлагается использовать усредненные значения, а именно — $\tilde{\alpha}_1 = 2,5$; $\tilde{\alpha}_2 = 0,8$. Величины главных компонент остаточных напряжений, полученные с использованием усредненных коэффициентов концентрации напряжений, представлены в табл. 5. Как и следовало ожидать, с уменьшением коэффициентов концентрации напряжений величины компонент остаточных напряжений возрастают, для рассмотренных пар коэффициентов concentra-

Таблица 4. Величины главных компонент остаточных напряжений вдоль линии А в образце Z6

Table 4. Values of the principal components of residual stressed along line A in Specimen Z6

Параметры	Номер точки					Граница контура монтажного отверстия
	(1 + 6)/2	2	3	4	5	
x, мм	1,93	8,53	15,98	24,88	28,96	30,35
σ_1 , МПа	-68,8	-66,8	-65,4	-83,4	-36,0	
σ_2 , МПа	+121,7	+22,1	+4,1	+72,3	+114,1	

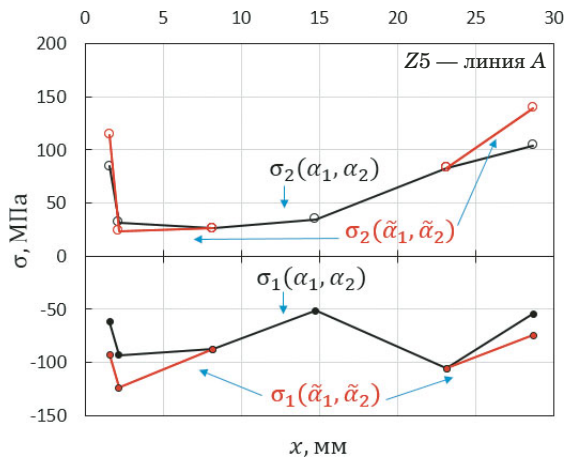


Рис. 6. Распределения главных компонент остаточных напряжений σ_1 и σ_2 вдоль линии A в образце Z5

Fig. 6. Distributions of the principal components of residual stress σ_1 and σ_2 along line A in specimen Z5

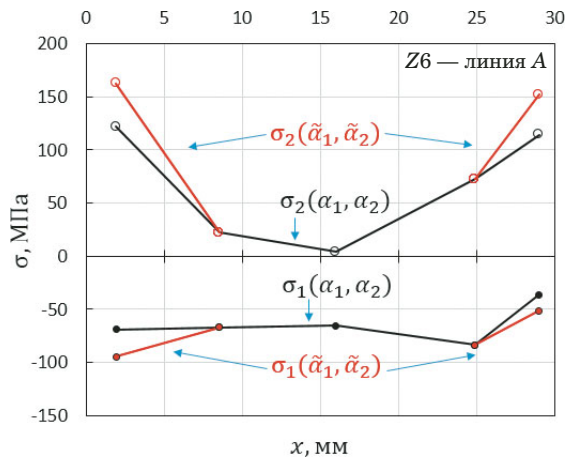


Рис. 7. Распределения главных компонент остаточных напряжений σ_1 и σ_2 вдоль линии A в образце Z6

Fig. 7. Distributions of the principal components of residual stress σ_1 and σ_2 along line A in specimen Z6

Таблица 5. Величины остаточных напряжений в образцах Z5 и Z6, полученные для различных значений коэффициентов концентрации напряжений

Table 5. Values of residual stresses in Specimens Z5 and Z6 obtained for different pairs of stress concentration factors

Определяемые параметры	Номер точки				
	Z5			Z6	
	6	1	5	(1 + 6)/2	5
$\sigma_1(\alpha_1, \alpha_2)$	-68,1	-93,3	-54,1	-68,8	-36,0
$\sigma_1(\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2)$	-92,5	-124,0	-74,6	-94,5	-51,1
$\delta(\sigma_1)$	0,26	0,25	0,26	0,27	0,25
$\sigma_2(\alpha_1, \alpha_2)$	+84,8	+31,8	+104,3	+121,7	+114,1
$\sigma_2(\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2)$	+114,1	+23,5	+139,5	+162,7	+152,0
$\delta(\sigma_2)$	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25

ции напряжений — 25 – 27 %. Таким образом, значения, приведенные в табл. 1 – 4, которые получены для коэффициентов концентрации $\alpha_1 = 3,0$ и $\alpha_2 = 1,0$, представляют собой нижнюю границу величин компонент остаточных напряжений в окрестности заполненных монтажных отверстий. Реальные характеристики поля остаточных напряжений в нерегулярной зоне можно получить на основе численного моделирования упругой задачи о концентрации напряжений, схема которой показана на рис. 5, 6. Главное, для зондирующих отверстий, расположенных на минимально возможных расстояниях от контура монтажных отверстий, получена исходная экспериментальная информация в виде картин интерференционных полос высокого качества (см. рис. 3, 5 и 7).

Экспериментальные зависимости компонент остаточных напряжений для образца Z5 и образца Z6 представлены на рис. 6 и 7. Начало каждой оси находится на контуре монтажного отверстия,

ближайшего к контуру зондирующего отверстия. Для крайних точек этих зависимостей представлены два типа значений компонент остаточных напряжений из табл. 5. Главная особенность этих распределений состоит в том, что компоненты остаточных напряжений σ_1 и σ_2 имеют отрицательный и положительный знаки для обоих образцов. В случае свободных монтажных отверстий выявлены отрицательные знаки обеих компонент [10]. При этом наблюдалась релаксация величин компоненты σ_2 , совпадающей с направлением нагрузки, в отличие от отрицательных значений компоненты σ_1 . При наличии болтов с натягом, установленных в монтажные отверстия обоих типов, в поле приложения циклической нагрузки с растягивающими внешними напряжениями наблюдаются положительные знаки компоненты остаточных напряжений σ_2 , направленной вдоль линии приложения усилия. Очевидно, что данный факт оказывает некоторое негативное влияние на долговечность соединений.

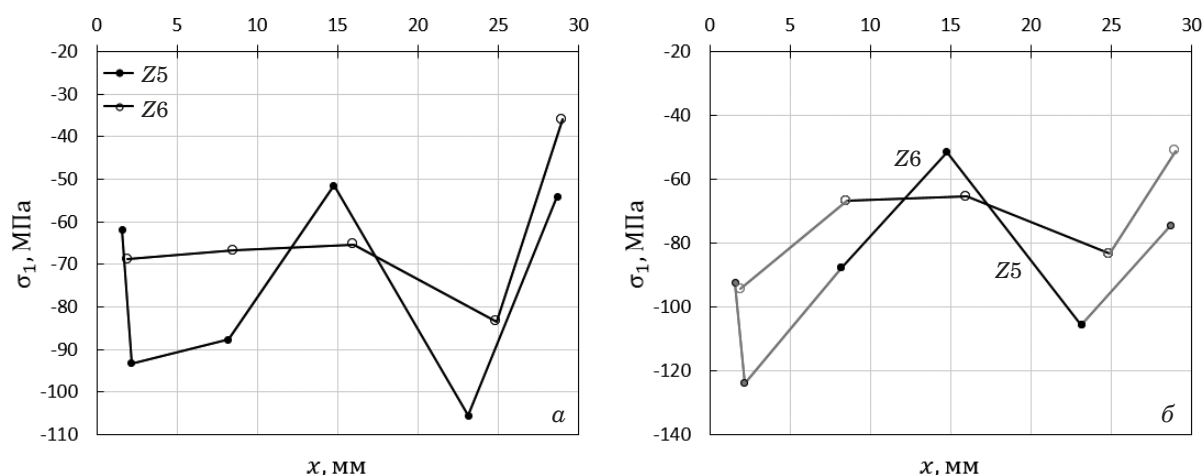


Рис. 8. Распределения главной компоненты остаточных напряжений σ_1 вдоль линии A в образце Z5 и образце Z6 для коэффициентов концентрации напряжений $\alpha_1 = 3,0$, $\alpha_2 = 1,0$ (a) и $\tilde{\alpha}_1 = 2,5$, $\tilde{\alpha}_2 = 0,8$ (б)

Fig. 8. Distributions of the principal component σ_1 along line A in specimens Z5 and Z6 for SIF $\alpha_1 = 3.0$, $\alpha_2 = 1.0$ (a) and $\tilde{\alpha}_1 = 2.5$, $\tilde{\alpha}_2 = 0.8$ (b)

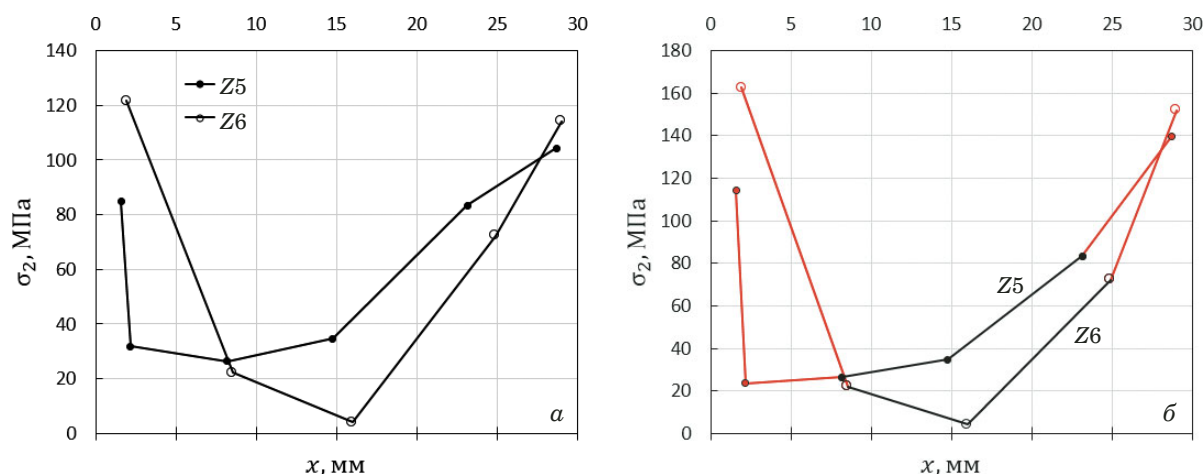


Рис. 9. Распределения главной компоненты остаточных напряжений σ_2 вдоль линии A в образце Z5 и образце Z6 для коэффициентов концентрации напряжений $\alpha_1 = 3,0$, $\alpha_2 = 1,0$ (a) и $\tilde{\alpha}_1 = 2,5$, $\tilde{\alpha}_2 = 0,8$ (б)

Fig. 9. Distributions of principal component σ_2 along line A in specimens Z5 and Z6 for SIF $\alpha_1 = 3.0$, $\alpha_2 = 1.0$ (a) and $\tilde{\alpha}_1 = 2.5$, $\tilde{\alpha}_2 = 0.8$ (b)

Далее оценим, для какой технологии подготовки монтажных отверстий это негативное влияние наиболее выражено. Для этого сравним величины одинаковых компонент остаточных напряжений. Соответствующие зависимости приведены на рис. 8 и 9.

При сравнении данных, полученных для болтов, установленных с натягом, считали, что предпочтительна технология, которая обеспечивает минимальные значения положительных компонент остаточных напряжений σ_2 в направлении внешней нагрузки. Причем интерес представляют точки, ближайшие к контуру монтажного отверстия: в левой такой точке для коэффициентов концентрации напряжений $\alpha_1 = 3,0$, $\alpha_2 = 1,0$ значения $\sigma_2^{Z5-L} = +84,8$ МПа, $\sigma_2^{Z6-L} = +121,7$ МПа; в правой точке — $\sigma_2^{Z5-R} = +104,3$ МПа, $\sigma_2^{Z6-R} =$

$= +114,1$ МПа. Средние величины $\bar{\sigma}_2^{Z5} = +94,5$ МПа, $\bar{\sigma}_2^{Z6} = +117,9$ МПа; разница между ними — 20 %. Аналогичные данные получены для коэффициентов концентрации напряжений $\tilde{\alpha}_1 = 2,5$, $\tilde{\alpha}_2 = 0,8$: $\sigma_2^{Z5-L}(\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2) = +114,1$ МПа, $\sigma_2^{Z6-L}(\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2) = +162,7$ МПа и $\sigma_2^{Z5-R}(\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2) = +139,5$ МПа, $\sigma_2^{Z6-R}(\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2) = +152,0$ МПа; разница — 19,4 %. Таким образом, с точки зрения снижения вероятности зарождения усталостной трещины между монтажными отверстиями в горизонтальном направлении лучшие результаты демонстрирует образец Z5. Как и следовало ожидать, результаты сравнения величин компоненты σ_2 для обеих пар коэффициентов концентрации напряжений полностью совпадают.

Представленные результаты определения компонент остаточных напряжений и их сравни-

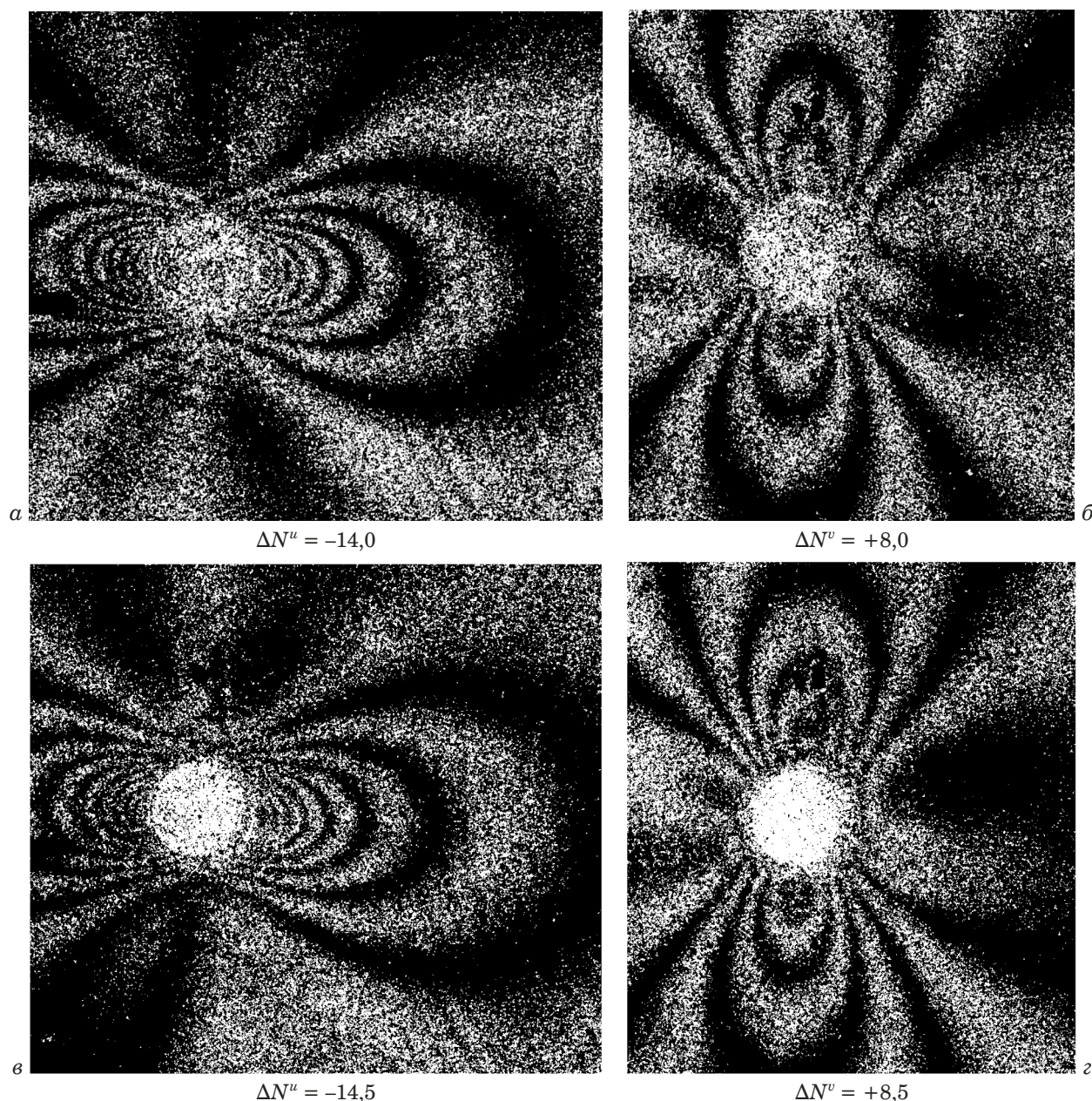


Рис. 10. Картины интерференционных полос, полученные для образца Z6 в терминах тангенциальных компонент перемещений u (а) и v (б), после сверления отверстия диаметром $2r_0 = 2,5$ мм в точке A1: а, б и в, г — несвободное и сквозное отверстия

Fig. 10. Specimen Z6. Interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component u (а, с) and v (б, д) as a result of hole drilling at point A1. Blind hole (а, б) and through hole (с, д) (diameter $2r_0 = 2.5$ mm)

тельного анализа получены на основе дискретного метода сверления зондирующих отверстий. По техническим причинам не все отверстия выполнены на одинаковых расстояниях от исследуемого контура монтажного отверстия, где наиболее высоки градиенты остаточных напряжений. Наличие значительных градиентов в горизонтальном направлении наглядно демонстрируется несимметричными картинками интерференционных полос, приведенных на рис. 3, а, в (слева) и рис. 4, б (слева). Поэтому для уточнения полученной информации и сделанных на ее осно-

ве выводов желательно использовать метод, который способен характеризовать непрерывное распределение компоненты остаточных напряжений σ_2 вдоль линии А. Результаты применения подобного подхода представлены ниже.

Сравнительный анализ остаточных напряжений на основе метода последовательного наращивания длины трещины

Применение метода последовательного наращивания длины трещины (ПНДТ) в зоне кон-

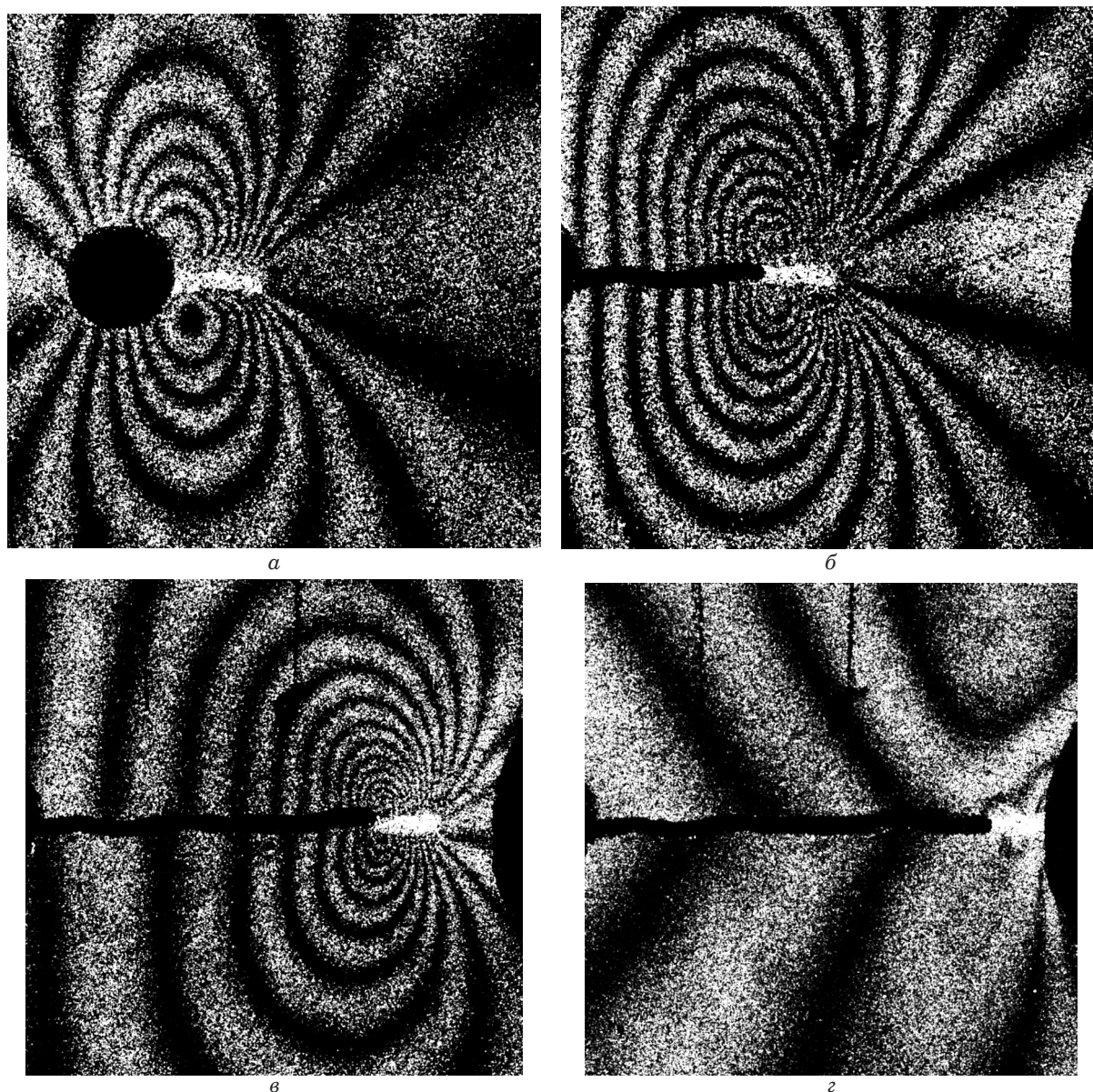


Рис. 11. Картины интерференционных полос, полученные для образца Z5 в терминах тангенциальной компоненты v , как результат нанесения узкого надреза: a — исходная длина надреза $a_0 = 0$ мм с приращением $\Delta a_1 = 2,48$ мм; $б$ — $a_2 = 2,74$ мм с $\Delta a_3 = 2,37$ мм; $в$ — $a_5 = 10,03$ мм с $\Delta a_6 = 1,96$ мм; $з$ — $a_6 = 11,99$ мм с $\Delta a_7 = 1,5$ мм

Fig. 11. Specimen Z5. Interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component v as the result of inserting a narrow notch: initial notch length $a_0 = 0$ with an increment $\Delta a_1 = 2.48$ mm (a); initial notch length $a_2 = 5.03$ mm with an increment $\Delta a_3 = 2.37$ mm ($б$); initial notch length $a_5 = 10.03$ mm with an increment $\Delta a_6 = 1.96$ mm ($в$); initial notch length $a_6 = 11.99$ mm with an increment $\Delta a_7 = 1.59$ mm ($д$)

тактного взаимодействия имеет свои особенности. Так, искусственный надрез невозможно начать от контура заполненного болтом отверстия. Поэтому в данной работе предложен новый вариант метода ПНДТ. Его сущность заключается в том, что в середине расстояния между исследуемыми монтажными отверстиями выполняется исходное зондирующее отверстие, от контура которого и начинается последовательность искусственных надрезов, как это показано на рис. 2. При этом сначала определяют компоненты остаточных напряжений. Технически сверление про-

водят в два этапа. На первом шаге выполняют сверление глухого отверстия диаметром $2r_0$ глубиной $h = 3r_0$. На втором шаге глухое отверстие рассверливают до сквозного отверстия. Главные компоненты остаточных напряжений определяют в обоих случаях. Картины интерференционных полос, полученные при реализации этой процедуры, показаны на рис. 10.

Эти интерферограммы практически совпадают как по конфигурации, так и по значениям разностей абсолютных порядков полос, как это видно из табл. 3 (см. последние строки). Разница в

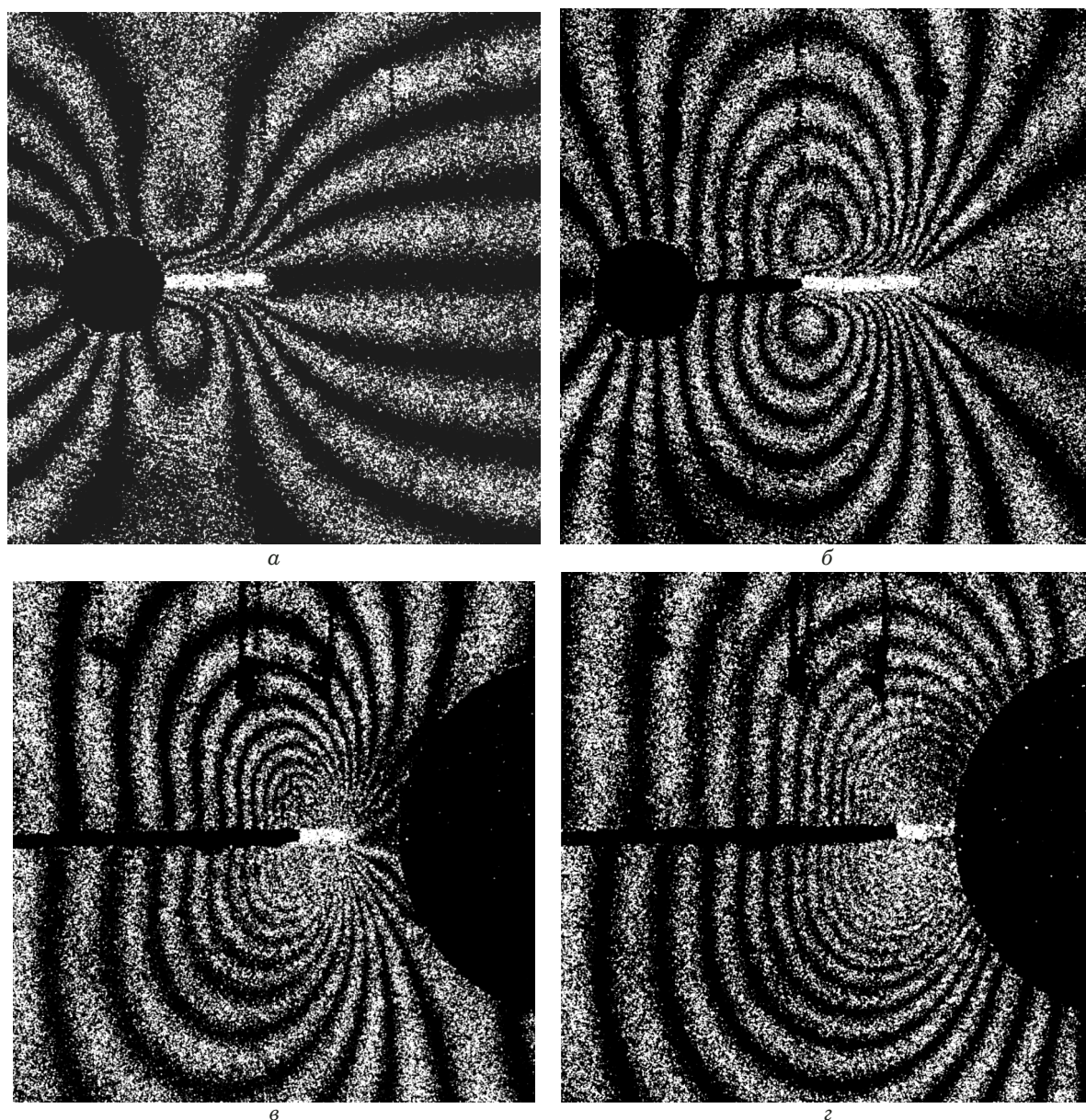


Рис. 12. Картины интерференционных полос, полученные для образца Z6 в терминах тангенциальной компоненты v , как результат нанесения узкого надреза: a — исходная длина надреза $a_0 = 0$ мм с приращением $\Delta a_1 = 2,81$ мм; b — $a_1 = 2,81$ мм с $\Delta a_2 = 3,29$ мм; v — $a_5 = 11,94$ мм с $\Delta a_6 = 1,30$; z — $a_6 = 13,24$ мм с $\Delta a_7 = 1,60$ мм

Fig. 12. Specimen Z6. Interference fringe patterns obtained in terms of in-plane displacement component v as the result of inserting a narrow notch: initial notch length $a_0 = 0$ mm with an increment $\Delta a_1 = 2.81$ mm (a); initial notch length $a_1 = 2.81$ mm with an increment $\Delta a_2 = 3.29$ mm (b); initial notch length $a_5 = 11.94$ mm with an increment $\Delta a_6 = 1.30$ mm (v); initial notch length $a_6 = 13.24$ mm with an increment $\Delta a_7 = 1.60$ mm (d)

величинах остаточных напряжений — 2,7 и 9,1 % для компонент σ_1 и σ_2 соответственно. Таким образом, получено экспериментальное подтверждение того факта, что в случае глухих отверстий глубиной $h \geq 3r_0$ для упрощения вычислений, необходимых при определении главных компонент остаточных напряжений в регулярных зонах обоих образцов на основе формулы (1), можно использовать коэффициенты концентрации напряжений для сквозного отверстия $\alpha_1 = 3$, $\alpha_2 = 1$. Именно такой подход и применен в статье [10] и в данной работе при использовании метода свер-

ления отверстия для сравнения величин остаточных напряжений в двух различных образцах.

Метод ПНДТ дает экспериментальную информацию в виде картин интерференционных полос, которые возникают при нанесении узкого надреза в поле остаточных напряжений. Полученные интерферограммы количественным образом описывают распределения тангенциальных компонент перемещений u и v в направлении координатных осей x и y соответственно. Такой подход подробно описан в работах [13–19]. Все искусственные надрезы выполнены юве-

Таблица 6. Значения раскрытия надреза и величины КИН в образце Z5**Table 6.** Notch opening and SIF values for specimen Z5

Определяемые параметры	Номер надреза						
	1	2	3	4	5	6	7
Δa_n , мм	2,48	2,55	1,96	1,67	1,37	1,96	1,59
a_n , мм	2,48	5,03	6,99	8,66	10,03	11,99	13,58
ΔN_{n-1}^v , полос	14,0	22,0	28,0	28,0	26,0	26,0	0
Δv_{n-1} , мкм	5,32	8,36	10,64	10,64	9,88	9,88	0
$\Delta N_{n-0,5}^v$, полос	11,5	19,5	23,0	21,0	23,0	20,0	0
$\Delta v_{n-0,5}$, мкм	4,37	7,41	8,74	7,98	8,74	7,6	0
K_I^n , МПа · м ^{1/2}	3,3	5,8	7,4	6,8	9,3	6,1	0

Таблица 7. Значения раскрытия надреза и величины КИН для надреза C1 в образце Z6**Table 7.** Notch opening and SIF values for crack C1 (specimen Z6)

Определяемые параметры	Номер надреза					
	1	2	3	4	5	6
Δa_n , мм	3,11	3,40	2,26	2,04	2,26	2,21
a_n , мм	3,11	6,51	8,77	10,81	13,07	15,28
ΔN_{n-1}^v , полос	8,0	21,5	18,5	28,5	38,5	6,5
Δv_{n-1} , мкм	3,04	8,17	7,03	10,83	14,63	2,47
$\Delta N_{n-0,5}^v$, полос	4,0	14,0	15,0	26,0	35,5	7,0
$\Delta v_{n-0,5}$, мкм	1,52	5,32	5,7	9,88	13,49	2,66
K_I^n , МПа · м ^{1/2}	0,5	2,7	4,4	8,6	11,5	2,5

Таблица 8. Значения раскрытия надреза и величины КИН для надреза C2 в образце Z6**Table 8.** Notch opening and SIF values for crack C2 (specimen Z6)

Определяемые параметры	Номер надреза						
	1	2	3	4	5	6	7
Δa_n , мм	2,81	3,29	3,29	1,37	1,18	1,30	1,60
a_n , мм	2,81	6,10	9,39	10,76	11,94	13,24	14,84
ΔN_{n-1}^v , полос	7,0	16,5	29,0	27,5	27,0	35,0	5,0
Δv_{n-1} , мкм	2,66	6,27	11,02	10,45	10,26	13,3	1,9
$\Delta N_{n-0,5}^v$, полос	3,0	11,0	22,5	21,5	21,0	29,0	2,5
$\Delta v_{n-0,5}$, мкм	1,14	4,18	8,55	8,17	7,98	11,02	0,95
K_I^n , МПа · м ^{1/2}	0,2	2,2	5,3	7,9	8,3	11,5	0,5

лирным лобзиком шириной $\Delta b = 0,24$ мм в направлении оси x (см. рис. 2). Отметим, что такой узкой пилкой разделяют берега надреза в плите толщиной 10 мм. Типичные картины интерференционных полос, полученные для образца Z5, показаны на рис. 11. Направление пульсирующей нагрузки при усталостных испытаниях совпадает с координатной осью y , перпендикулярной линии надреза.

Типичные картины интерференционных полос, полученные при нанесении надреза C1 в образце Z6, показаны на рис. 12.

Результаты обработки картин интерференционных полос, полученных при последовательном увеличении длины надреза, в терминах раскрытия трещины и величин коэффициентов интенсивности напряжений приведены в табл. 6 для образца Z5. В образце Z6 в целях повышения надежности измерений выполнено два последовательных надреза — C1 и C2. Соответствующие данные представлены в табл. 7 и 8.

Распределения КИН по длине надрезов, полученные для образца Z5 и образца Z6 (см. табл. 6 – 8), представлены на рис. 13. Отметим, что величины КИН относятся к крайней точке

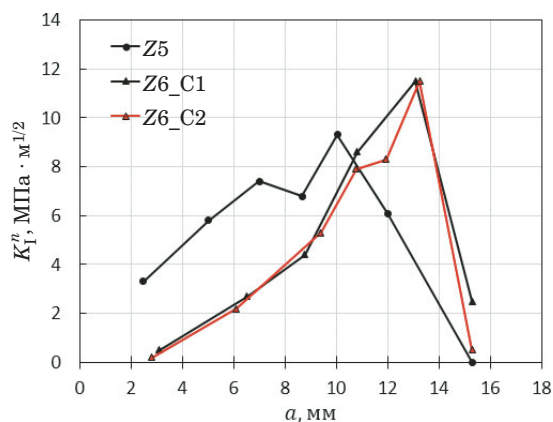


Рис. 13. Зависимость величин КИН (K_I^n) от длины надреза

Fig. 13. SIF values (K_I^n) vs. notch length

каждого надреза, но отражают влияния распределения остаточных напряжений по всей длине надреза. Естественно, следует ожидать, что больший вклад вносит компонента σ_2 , направление которой совпадает с линией действия нагрузки. Начальной точкой каждой зависимости является контур исходного зондирующего отверстия. Крайние правые точки на всех графиках соответствуют контуру заполненного монтажного отверстия. В первую очередь необходимо отметить хорошее совпадение величин КИН, полученных для двух последовательных надрезов в образце Z6.

Основным критерием сравнения данных, полученных для болтов, установленных с натягом в отверстия, подготовленные двумя способами, служит предпочтительность той технологии, которая после усталостных испытаний обеспечивает минимальные значения положительных компонент остаточных напряжений σ_2 в направлении внешней нагрузки. С этой точки зрения лучшие результаты демонстрирует образец Z5. В окрестности заполненного отверстия положительные значения КИН для образца Z5 меньше аналогичных величин, полученных для образца Z6. Данный факт означает снижение вероятности зарождения усталостной трещины в наиболее опасном (горизонтальном) направлении между монтажными отверстиями, заполненными болтами.

Анализ результатов

Для двух образцов при сверлении зондирующих отверстий в поле остаточных напряжений получен обширный набор картин интерференционных полос очень высокого качества. По результатам обработки интерферограмм установлено, что в обоих образцах сохраняется одинаковый тип поля остаточных напряжений в горизонталь-

ном направлении между заполненными отверстиями. А именно, выявлены отрицательные значения главной компоненты σ_1 и положительные величины главной компоненты σ_2 , которые направлены соответственно перпендикулярно и вдоль линии приложения внешней нагрузки. Их предельные значения составили: $\sigma_1^{Z5} = -105,6$ МПа, $\sigma_2^{Z5} = +83,3$ МПа ($\Delta x = 6,7$ мм); $\sigma_1^{Z5} = -54,1$ МПа, $\sigma_2^{Z5} = +104,3$ МПа ($\Delta x = 1,1$ мм) — для образца Z5; $\sigma_1^{Z6} = -68,8$ МПа, $\sigma_2^{Z6} = +121,7$ МПа ($\Delta x = 1,9$ мм) — для образца Z6; Δx — расстояние от центра зондирующего отверстия до контура ближайшего заполненного монтажного отверстия. Таким образом, выявлены два факта, на которые необходимо обратить внимание. Во-первых, предельные величины главных компонент остаточных напряжений достаточно близки для обоих образцов. Это может означать, что установка болтов с натягом от 1,3 до 2,1 % в упрочненные отверстия снижает величины сжимающих напряжений, вызванные холодным упрочнением отверстия. Это обстоятельство вызывает вопросы о целесообразности использования натяга при монтаже панелей с упрочненными отверстиями. Во-вторых, имеет место весьма неожиданная трансформация исходного поля монтажных напряжений в образце Z6. Дело в том, что исходное поле действующих напряжений в окрестности болта, установленного с натягом в неупрочненное отверстие, должно характеризоваться положительными компонентами напряжений с радиальной симметрией. После усталостных испытаний наблюдается наличие отрицательных остаточных напряжений σ_1 в горизонтальном направлении.

В качестве критерия предпочтительности для технологии установки крепежных болтов в монтажные отверстия рассматривается величина растягивающих остаточных напряжений в точках, наиболее близких к контуру заполненного отверстия. Наибольший интерес представляют различия в величинах компоненты остаточных напряжений σ_2 в окрестности монтажного отверстия, которая больше всего изменяется под действием внешней нагрузки, так как совпадает с направлением этой нагрузки. В окрестности упрочненного отверстия для всех рассмотренных случаев сохраняются меньшие по величине значения растягивающей компоненты остаточных напряжений σ_2 , чем возле неупрочненного отверстия. Этот факт означает снижение вероятности появления наиболее опасной усталостной трещины в горизонтальном направлении между заполненными отверстиями, причем большее снижение для образца Z5, чем для образца Z6. Количе-

ственная характеристика данного сравнения имеет вид:

$$\frac{\tilde{\sigma}_2^{Z6} - \tilde{\sigma}_2^{Z5}}{\tilde{\sigma}_2^{Z5}} = \frac{117,9 - 94,5}{117,9} = 0,20.$$

Все представленные результаты определения компонент остаточных напряжений получены на основе дискретного метода сверления зондирующих отверстий. Естественно, что по техническим причинам не все отверстия выполнены на одинаковых расстояниях от исследуемого контура монтажного отверстия, где наиболее высоки градиенты остаточных напряжений. Поэтому для уточнения полученной информации и сделанных на ее основе выводов применяется подход, который способен характеризовать непрерывное распределение компоненты остаточных напряжений σ_2 вдоль горизонтальной линии А. А именно, предложен и реализован новый вариант метода последовательного наращивания длины трещины. Его сущность заключается в том, что в середине расстояния между исследуемыми монтажными отверстиями, которые заполнены болтами, выполняется исходное зондирующее отверстие, от контура которого и начинается последовательность искусственных надрезов. На этой основе построены зависимости величин КИН от длины искусственного надреза в зоне контактного взаимодействия. Установлено, что положительные значения КИН в окрестности заполненного отверстия меньше для образца Z5, чем для образца Z6. Этот факт означает снижение вероятности появления наиболее опасной усталостной трещины на контуре монтажного отверстия в горизонтальном направлении для образца Z5 по сравнению с образцом Z6. Ранее такой же вывод был сделан на основе сравнения положительных значений компоненты σ_2 вдоль горизонтальной линии между заполненными отверстиями.

Распределения КИН, впервые полученные при нанесении искусственного надреза в зоне контактного взаимодействия, являются исходной экспериментальной информацией для количественного определения величин остаточных напряжений. Это можно сделать, например, с помощью подхода, представленного в работе [20].

Выводы

Проведены испытания по сопротивлению усталости двух геометрически одинаковых конструктивно подобных моделей нижней панели крыла коммерческого самолета. Панели отличаются способом установки монтажных болтов, соединяющих обшивку и стрингер. Обе панели обеспечили достижение заданного ресурса, не выявив преимущество одной из технологий. По-

этому было проведено двухэтапное сравнение обеих технологий на основе исследования полей остаточных напряжений. Этап, представленный в данной статье, включает анализ величин компонент остаточных напряжений в окрестности монтажных отверстий в обшивке, которые заполнены болтами с натягом. Для определения компонент остаточных напряжений использованы два подхода, заключающиеся в измерении деформационного отклика на локальное удаление материала методом спекл-интерферометрии. Первый — дискретный метод, основанный на сверлении зондирующего отверстия, обеспечивает количественное определение компонент остаточных напряжений, начиная с расстояния 1,0 мм от контура заполненного отверстия. Второй — непрерывный метод основан на последовательном наращивании длины искусственного надреза. В данной работе предложен и реализован новый вариант метода ПНДТ. Его сущность заключается в том, что в середине расстояния между соседними монтажными отверстиями, которые заполнены болтами, выполняется исходное зондирующее отверстие. От контура этого отверстия и начинается последовательность искусственных надрезов. На этой основе построены зависимости величин КИН от длины искусственного надреза, которые дают возможность сравнения величин компоненты остаточных напряжений σ_2 , относящихся к двум технологиям установки болтов. В качестве критерия предпочтительности технологии установки крепежных болтов в монтажные отверстия рассматривается величина растягивающих остаточных напряжений в точках, наиболее близких к контуру монтажного отверстия. Чем ниже значение положительной компоненты остаточных напряжений σ_2 , которая больше всего релаксирует под действием внешней нагрузки, так как совпадает с направлением этой нагрузки, тем лучше технология установки болтов с точки зрения усталостной прочности. Оба экспериментальных подхода выявляют преимущества соединения с болтами, установленными в упрочненное отверстие.

Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность и надежность методов определения остаточных напряжений, использующих оптико-интерференционные измерения деформационного отклика на локальное удаление материала. Эти свойства основаны на получении интерферограмм высокого качества, которые обеспечивают разрешение интерференционных полос предельной плотности непосредственно на контуре зондирующего отверстия или на берегах искусственного надреза. Представленный в работе набор методов определения полей остаточных напряжений в элементах панели крыла самолета и полученные на этой основе ре-

зультаты представляют собой базис комплексных исследований, которые необходимо проводить для повышения ресурса болтовых соединений с одновременной оптимизацией весовых характеристик конструкции. Первым шагом, дополняющим этот комплекс, является определение исходных полей остаточных и монтажных напряжений в окрестности болтовых соединений и их эволюции на различных этапах циклического нагружения с использованием модельных образцов.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-19-00117)

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярковец А. И., Сироткин О. С., Фирсов В. А., Киселев Н. М. Технология выполнения высокоресурсных соединений в конструкциях самолетов. — М.: Машиностроение, 1987. — 192 с.
2. Белов В. К., Калюта А. А., Рудзей Г. Ф. Обеспечение усталостной долговечности авиационных конструкций технологическими методами. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. — 404 с.
3. Furukawa A., Kamiya K., Hagiwara M. Effect of the Residual Stress on the Fatigue Strength of a Bolt in Bolt/Nut Assemblies (Verification of the hypotheses using an axis-symmetric bolt model) / Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing. 2012. Vol. 6. N 1. P. 189 – 197.
4. Yunbo Bi, Jiefeng Jiang, Yinglin Ke. Effect of interference fit size on local stress in single lap bolted joints / Advances in Mechanical Engineering. 2015. Vol. 7. N 6. P. 1 – 12. DOI: 10.1177/1687814015590307
5. Keith W. J., Ralph W. B. Investigation of residual stress relaxation in cold expanded holes by the slitting method / Engineering Fracture Mechanics. 2017. Vol. 179. P. 213 – 224. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2017.05.004
6. Unglaub J., Jahns H., Thiele K. Finite element analysis of residual stresses in large cold-rolled threads. XV International Conference on Computational Plasticity. Fundamentals and Applications. COMPLAS 2019 E. Oñate, D. R. J. Owen, D. Peric, M. Chiumenti & Eduardo de Souza Neto (eds.).
7. Schajer G. S., To L. Simulation of Infinite Boundaries When Evaluating Hole-Drilling Calibration Data / Experimental Mechanics. 2022. Vol. 62. N 8. P. 1247 – 1255. DOI: 10.1007/s11340-022-00834-w
8. Welch M. Fatigue Analysis of Preloaded Bolted Joints / FME Transactions. 2022. Vol. 50. N 4. P. 607 – 614. DOI: 10.5937/fme2204607W
9. Welch M. An Analytical Study of Asymmetrical Preloaded Bolted Joints / International Journal of Modern Research in Engineering and Technology. 2022. Vol. 7. N 3. P. 6 – 11.
10. Елеонский С. И., Зайцев М. Д., Матвиенко Ю. Г., Писарев В. С. Поля остаточных напряжений в панели крыла самолета по данным измерения деформационного отклика на локальное удаление материала. 1. Свободные монтажные отверстия / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 11. С. 71 – 88.
11. Shchepinov V. P., Pisarev V. S., Novikov S. A., et al. Strain and Stress Analysis by Holographic and Speckle Interferometry. — Chichester: John Wiley, 1996. — 483 p.
12. Pisarev V. S., Odintsev I. N., Eleonsky S. I., Apalkov A. A. Residual stress determination by optical interferometric measurements of hole diameter increments / Optics and Lasers in Engineering. 2018. Vol. 110. P. 437 – 456. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2018.06.022
13. Pisarev V. S., Matvienko Yu. G., Eleonsky S. I., Odintsev I. N. Combining the crack compliance method and speckle interferometry data for determination of stress intensity factors and T-stresses / Engineering Fracture Mechanics. 2017. Vol. 179. P. 348 – 374. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2017.04.029
14. Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I. The effect of low-cycle fatigue on evolution of fracture mechanics parameters in residual stress field caused by cold hole expansion / Frattura ed Integrità Strutturale. 2019. Vol. 47. P. 303 – 320. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.47.23
15. Matvienko Yu., Pisarev V., Eleonsky S. Investigation of fatigue damage accumulation by measurements of deformation response to narrow notch increment / Procedia Structural Integrity. 2020. Vol. 28. P. 584 – 590.
16. Елеонский С. И., Матвиенко Ю. Г., Писарев В. С., Чернов А. В. Эволюция параметров механики разрушения при малоциклового усталости по данным моделирования трещины узкими надрезами в окрестности отверстия / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 9. С. 52 – 62. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-52-62
17. Елеонский С. И., Матвиенко Ю. Г., Писарев В. С., Чернов А. В. Исследование накопления повреждений при малоциклового усталости по данным измерений локального деформационного отклика / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. С. 46 – 55. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-46-55
18. Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I. Evolution of fracture mechanics parameters relevant to narrow notch increment as a measure of fatigue damage accumulation / International Journal of Fatigue. 2021. 149. 106310. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106310
19. Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I. Low-cycle fatigue damage accumulation near the cold-expanded hole by crack compliance data / International Journal of Fatigue. 2022. Vol. 155. 106590. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106590
20. Усов С. М., Разумовский И. А., Одинцов И. Н. Исследование неоднородных полей остаточных напряжений способом наращиваемой трещины в сочетании с методом ЭСИ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 86. № 10. С. 50 – 58. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-50-58

REFERENCES

1. Yarkovets A. I., Sirotkin O. S., Firsov V. A., Kiselev N. M. Manufacturing technology for high fatigue life rivet and bolt joints in aircraft structures. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1987. — 192 p. [in Russian].
2. Belov V. K., Kaliuta A. A., Rudzey G. F. The provision of fatigue durability of aircraft structures by technology means. — Novosibirsk: Izd. NGTU, 2012. — 404 p. [in Russian].
3. Furukawa A., Kamiya K., Hagiwara M. Effect of the Residual Stress on the Fatigue Strength of a Bolt in Bolt/Nut Assemblies (Verification of the hypotheses using an axis-symmetric bolt model) / Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing. 2012. Vol. 6. N 1. P. 189 – 197.
4. Yunbo Bi, Jiefeng Jiang, Yinglin Ke. Effect of interference fit size on local stress in single lap bolted joints / Advances in Mechanical Engineering. 2015. Vol. 7. N 6. P. 1 – 12. DOI: 10.1177/1687814015590307
5. Keith W. J., Ralph W. B. Investigation of residual stress relaxation in cold expanded holes by the slitting method / Engineering Fracture Mechanics. 2017. Vol. 179. P. 213 – 224. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2017.05.004
6. Unglaub J., Jahns H., Thiele K. Finite element analysis of residual stresses in large cold-rolled threads. XV International Conference on Computational Plasticity. Fundamentals and

- Applications. COMPLAS 2019 E. Oñate, D. R. J. Owen, D. Peric, M. Chiumenti & Eduardo de Souza Neto (eds.).
7. **Schajer G. S., To L.** Simulation of Infinite Boundaries When Evaluating Hole-Drilling Calibration Data / *Experimental Mechanics*. 2022. Vol. 62. N 8. P. 1247 – 1255. DOI: 10.1007/s11340-022-00834-w
 8. **Welch M.** Fatigue Analysis of Preloaded Bolted Joints / *FME Transactions*. 2022. Vol. 50. N 4. P. 607 – 614. DOI: 10.5937/fme2204607W
 9. **Welch M.** An Analytical Study of Asymmetrical Preloaded Bolted Joints / *International Journal of Modern Research in Engineering and Technology*. 2022. Vol. 7. N 3. P. 6 – 11.
 10. **Eleonsky S. I., Zajtsev M. D., Matvienko Yu. G., Pisarev V. S.** Residual stress fields in aircraft wing panel proceeding from measurement of deformation response to local material removing. 2. Filled assemblage holes / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 11. P. 77 – 88 [in Russian].
 11. **Shchepinov V. P., Pisarev V. S., Novikov S. A., et al.** Strain and Stress Analysis by Holographic and Speckle Interferometry. — Chichester: John Wiley, 1996. — 483 p.
 12. **Pisarev V. S., Odintsev I. N., Eleonsky S. I., Apalkov A. A.** Residual stress determination by optical interferometric measurements of hole diameter increments / *Optics and Lasers in Engineering*. 2018. Vol. 110. P. 437 – 456. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2018.06.022
 13. **Pisarev V. S., Matvienko Yu. G., Eleonsky S. I., Odintsev I. N.** Combining the crack compliance method and speckle interferometry data for determination of stress intensity factors and T-stresses / *Engineering Fracture Mechanics*. 2017. Vol. 179. P. 348 – 374. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2017.04.029
 14. **Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I.** The effect of low-cycle fatigue on evolution of fracture mechanics parameters in residual stress field caused by cold hole expansion / *Frattura ed Integrità Strutturale*. 2019. Vol. 47. P. 303 – 320. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.47.23
 15. **Matvienko Yu., Pisarev V., Eleonsky S.** Investigation of fatigue damage accumulation by measurements of deformation response to narrow notch increment / *Procedia Structural Integrity*. 2020. Vol. 28. P. 584 – 590.
 16. **Eleonsky S. I., Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Chernov A. V.** Evolution of the fracture mechanics parameters in the vicinity of the hole in conditions of low-cycle fatigue according to the data of modeling a crack with narrow notches / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 9. P. 52 – 62 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-52-62
 17. **Eleonsky S. I., Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Chernov A. V.** Damage accumulation near a hole under low cycle fatigue proceeding from measurements of local deformation response / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 10. P. 46 – 55 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-46-5518
 18. **Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I.** Evolution of fracture mechanics parameters relevant to narrow notch increment as a measure of fatigue damage accumulation / *International Journal of Fatigue*. 2021. 149. 106310. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106310
 19. **Matvienko Yu. G., Pisarev V. S., Eleonsky S. I.** Low-cycle fatigue damage accumulation near the cold-expanded hole by crack compliance data / *International Journal of Fatigue*. 2022. Vol. 155. 106590. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106590
 20. **Usov S. M., Razumovsky I. A., Odintsev I. N.** Study of Residual Stress Fields Using Indicating Fracture and the Method of Electron Speckle Interferometry / *Inorganic Materials*. 2022. Vol. 58. N 15. P. 71 – 77. DOI: 10.1134/S0020168522150146

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-76-83>

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА УСТАЛОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti – 6Al – 4V, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ ПОСЛОЙНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

© Михаил Юрьевич Грязнов, Сергей Викторович Шотин, Владимир Николаевич Чувильдеев, Александра Владимировна Семенычева*

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23; *e-mail: semenycheva@nifti.unn.ru

*Статья поступила 20 октября 2023 г. Поступила после доработки 14 ноября 2023 г.
Принята к публикации 29 ноября 2023 г.*

Исследовано влияние различных видов постобработки на усталостные характеристики образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V, полученных с использованием технологии послойного лазерного сплавления. Проведено сравнение значений усталостной долговечности при испытаниях на малоцикловую усталость образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V, непосредственно после послойного лазерного сплавления и после применения токарной, гидроабразивной и виброгалтовочной обработок. Шероховатость поверхности после послойного лазерного сплавления $Ra \approx 8$ мкм, нанотвердость 5,1 ГПа. Эти образцы обладают низкой усталостной долговечностью. После виброгалтовочной обработки шероховатость $Ra \approx 3,5$ мкм, при этом усталостные характеристики не меняются. После токарной обработки получена минимальная шероховатость $Ra \approx 0,1$ мкм и нанотвердость 5 ГПа, при этом несколько повышаются усталостные характеристики. Максимальные усталостные свойства получены на образцах, созданных методом послойного лазерного сплавления с последующей гидроабразивной обработкой поверхности, благодаря которой удается снизить шероховатость Ra до ~ 1 мкм и повысить нанотвердость приповерхностной зоны до 6,1 ГПа. Одной из причин существенного повышения усталостных характеристик после гидроабразивной обработки является упрочнение приповерхностного слоя материала, который становится эффективным препятствием возникновения и распространения микротрещин. Гидроабразивная обработка изделий, полученных с помощью технологии послойного лазерного сплавления, позволяет повысить усталостные характеристики и улучшить качество поверхности образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V, для применения в биомедицине.

Ключевые слова: сплав Ti – 6Al – 4V; аддитивные технологии; технология послойного лазерного сплавления; шероховатость; гидроабразивная обработка; усталостные свойства.

EFFECT OF SURFACE CONDITION ON THE FATIGUE CHARACTERISTICS OF Ti – 6Al – 4V, TITANIUM ALLOY PRODUCED BY SELECTIVE LASER MELTING

© Mikhail Yu. Gryaznov, Sergey V. Shotin,
Vladimir N. Chuvildeev, Aleksandra V. Semenycheva*

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 prosp. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603022, Russia;
*e-mail: semenycheva@nifti.unn.ru

Received October 20, 2023. Revised November 14, 2023. Accepted November 29, 2023.

The effect of various types of surface post-treatment on the fatigue characteristics of Ti – 6Al – 4V, titanium alloy samples produced by selective laser melting has been studied. The values of the low-cycle fatigue of Ti – 6Al – 4V, titanium alloy samples as built and after turning, waterjet and vibro-grinding treatment were compared. The surface roughness Ra nano-hardness after selective laser melting were 8 μm and 5.1 GPa, respectively. These samples have a low fatigue life. The surface roughness Ra after vibro-grinding treatment decreased to 3.5 μm , whereas the fatigue characteristics remained the same. After turning, the minimum roughness value 0.1 μm at the nano-hardness of 5 GPa were obtained. This treatment allows a slight increase in the fatigue characteristics. However, the maximum fatigue properties were obtained on samples after waterjet treatment (Ra attained 1 μm and the nano-hardness of the subsurface zone increased to 6.1 GPa). One of the reasons for a significant increase in the fatigue characteristics after waterjet treatment is hardening of the surface layer of the material, which becomes an effect-

ive obstacle to the occurrence and spread of microcracks. Waterjet treatment of samples produced by selective laser melting makes it possible to solve the problem of increasing fatigue characteristics and improving the surface quality of Ti – 6Al – 4V, titanium alloy products to be used in biomedicine.

Keywords: Ti – 6Al – 4V, alloy; additive technologies; selective laser melting; roughness; waterjet treatment; fatigue properties.

Введение

Титановые сплавы широко используются во многих отраслях промышленности благодаря хорошему сочетанию физико-механических и эксплуатационных характеристик, в частности, высокой удельной прочности и коррозионной стойкости [1 – 5]. Основная проблема при изготовлении изделий из титановых сплавов заключается в сложности их обработки [6, 7]. Новой альтернативной технологией формообразования труднообрабатываемых сплавов может стать технология послойного лазерного сплавления (ПЛС) [2, 8 – 10]. Так, в работах [8, 9, 11] показано, что стандартные механические характеристики ПЛС-образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V, не уступают свойствам аналогов, полученных с использованием традиционных технологий обработки металлов давлением. Для практического применения большой интерес представляют усталостные свойства ПЛС-материалов, изучению которых уделяется недостаточное внимание. Как известно, одним из важных факторов, влияющих на усталостное поведение, является состояние поверхности, так как усталостное разрушение материала — следствие зарождения поверхностных микротрещин. Важность управления состоянием поверхности, в частности, в связи с ее влиянием на усталостные характеристики ПЛС-изделий, связана с развивающейся в настоящее время концепцией создания специальных поверхностей 3D-эндопротезов, в том числе из сплава Ti – 6Al – 4V, [12 – 15]. Многие исследователи определяют свойства поверхности имплантата как основной фактор для достижения эффективного взаимодействия имплантата с тканью и остеоинтеграции [16]. Доказано, что имплантаты с оптимальной шероховатостью (например, $Ra \approx 2 - 4$ мкм [17]) усиливают дифференцировку костеобразующих клеток (остеобластов), снижают активность разрушающих кость клеток (остеокластов) и способствуют прикреплению кости к поверхности имплантата и ее минерализации [17 – 19]. В данной работе проведено комплексное изучение влияния постобработки поверхности ПЛС-образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V, на его усталостные характеристики.

Объект исследования

Объектами исследований являются образцы титанового сплава Ti – 6Al – 4V, изготовленные

по технологии послойного лазерного сплавления с использованием установки MTT Realizer SLM 100. Использованы следующие основные параметры сплавления: мощность лазера 100 Вт; скорость сканирования 300 мм/с; расстояние между линиями штриховки сечения 120 мкм; поворот линий штриховки сечения в каждом последующем слое 90°.

Методика исследования структуры и свойств

Гранулометрический состав порошка титанового сплава Ti – 6Al – 4V, (производитель “TLS Technik”) исследован на лазерном анализаторе размера частиц SALD-2300 (Shimadzu). Средний размер частиц составляет 45 мкм, величина D75 не превышает 55 мкм. Химический состав порошка в соответствии с сертификатом производителя, % масс.: 6,3 Al; 4,5 V; 0,2 Fe; 0,15 O; 0,05 C; 0,03 N; 0,005 H; основа Ti.

Проведены исследования структурных, механических и усталостных характеристик ПЛС-образцов в исходном состоянии и после различных видов постобработки поверхности: токарной обработки на станке DMTG CDS6250B, виброгальтовочной обработки на машине CAF Vibro Plus-ZHM-60A с керамическим наполнителем и гидроабразивной обработки на установке MC-40CK (ООО «Гидроабразив»).

Усталостные испытания проведены на сервогидравлической машине Zwick/Amsler HC25 согласно ГОСТ 25.502–79 на образцах круглого сечения диаметром 5 мм без надреза (концентратора). Использовалась мягкая схема нагружения в условиях циклического растяжения-сжатия с частотой $f = 3$ Гц и коэффициентом асимметрии цикла напряжений $R_o = 0,1$. Уровень максимальных напряжений в цикле составлял 750 МПа. Для структурных исследований использованы оптический микроскоп Leica IM DRM и растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490. Измерение шероховатости поверхности проведено на портативном измерителе шероховатости TR 100 (TimeGroup). Нанотвердость определена с помощью зондовой системы для измерений механических параметров методом непрерывного вдавливания Agilent Nano Indenter G200.

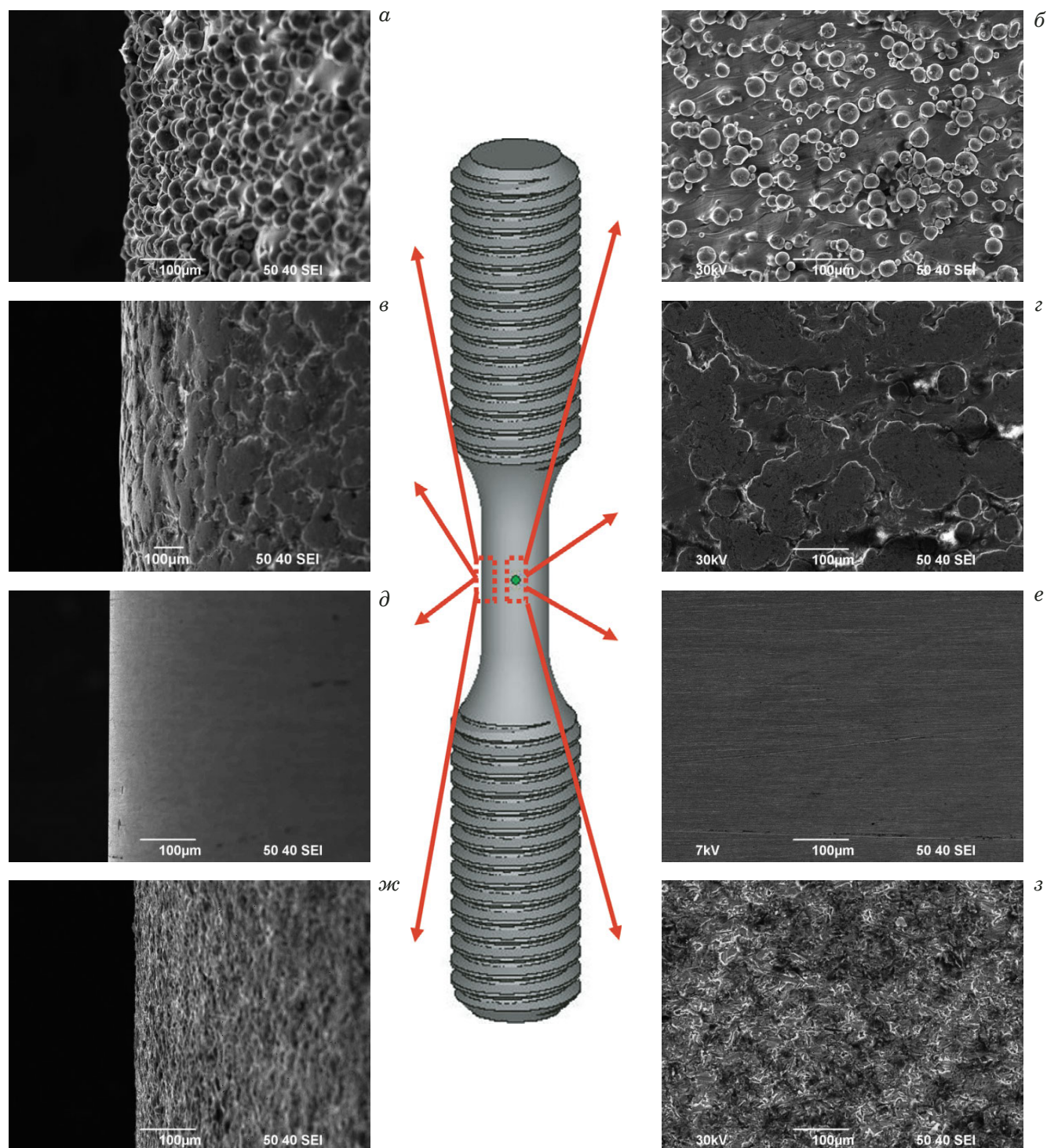


Рис. 1. Различные фрагменты поверхности ПЛС-образца сплава Ti – 6Al – 4V с различным состоянием поверхности: без обработки (а, б); виброгалтовочная обработка (в, г); токарная обработка (д, е); гидроабразивная обработка (ж, з)

Fig. 1. Various fragments of the surface of Ti – 6Al – 4V SLM samples at different surface conditions: untreated (a, b); vibro-grinding treatment (c, d); turning (e, f); waterjet treatment (g, h)

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 1 приведены изображение 3D-модели образца для усталостных испытаний, а также изображения фрагментов рабочей части образца после различных типов постобработки поверх-

ности. Видно, что на поверхности образцов в исходном состоянии присутствуют спеченные частицы порошка (рис. 1, а, б), при виброгалтовочной обработке происходит деформация этих частиц (рис. 1, в, г), тогда как токарная и гидроабразивная постобработки удаляют с поверхности эти частицы (рис. 1, д – з).

Влияние постобработки на шероховатость, нанотвердость и количество циклов до разрушения (при амплитуде напряжений 337,5 МПа) ПЛС-образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V

Effect of the post-treatment of Ti – 6Al – 4V SLM samples on the roughness, nano-hardness and the number of cycles to failure (with stress amplitude 337.5 MPa)

Параметры	Без обработки	Виброгальтовочная обработка	Гидроабразивная обработка	Токарно-шлифовальная обработка
Шероховатость Ra , мкм	8 (± 2)	3,5 ($\pm 0,5$)	1,0 ($\pm 0,2$)	0,1 ($\pm 0,02$)
Нанотвердость, ГПа	5,1 ($\pm 0,1$)	—	6,1 ($\pm 0,1$)	5,0 ($\pm 0,1$)
Среднее число циклов до разрушения N	2100	2400	8400	7200

В таблице приведены результаты измерения шероховатости поверхности образцов ПЛС-образца сплава Ti – 6Al – 4V, после различных видов обработки. ПЛС-образцы без обработки имеют максимальную $Ra \approx 8$ мкм, токарно-шлифовальная обработка обеспечивает минимальную $Ra \approx 0,1$ мкм.

Здесь же представлены результаты малоцикловых усталостных испытаний ПЛС-образцов при нагрузке 750 МПа после различных видов обработки поверхности рабочей части. Наблюдается существенное увеличение среднего числа циклов до разрушения при уменьшении шероховатости поверхности для всех видов обработки, за исключением токарно-шлифовальной. Показано, что использование гидроабразивной обработки, после которой $Ra = 1$ мкм, позволяет увеличить количество циклов до разрушения в четыре раза по сравнению с исходным состоянием после ПЛС. Виброгальтовочная обработка не оказывает существенного влияния на усталостные характеристики образцов по сравнению с исходным состоянием после ПЛС.

Фрактографический анализ показывает, что на всех исследуемых образцах можно выделить классические зоны разрушения, а именно — зону зарождения микротрещины, зону медленного роста трещины, зону ускоренного роста трещины и зону долома (рис. 2). Видно, что во всех случаях очаги разрушения расположены на поверхности образцов. В исходном состоянии и после токарной обработки наблюдается многоочаговое разрушение. В зонах зарождения и медленного роста микротрещин можно наблюдать типичные усталостные бороздки, расположенные перпендикулярно направлению роста микротрещины. Расстояние между бороздками составляет около 1 мкм (см. рис. 2, з). Зона медленного роста трещины характеризуется малой степенью шероховатости излома и занимает не более 5 % от общей площади излома, тогда как зона ускоренного распространения трещины с более выраженным рельефом и зона долома составляют около 75 и 20 % от общей площади излома соответственно. Подобный вид разрушения, наблюдаемый в условиях малоциклового усталости, характерен для

одноосного растяжения — сжатия. Из рис. 2 видно, что зоны усталостного разрушения имеют идентичный вид для всех видов обработки поверхности, что может свидетельствовать об идентичных механизмах разрушения. Таким образом, существенное отличие в количестве циклов до разрушения может быть связано только с первой стадией усталостного разрушения — зарождением трещины.

Обсуждение результатов

В таблице приведены результаты исследования влияния качества подготовки поверхности на среднее число циклов до разрушения усталостных ПЛС-образцов Ti – 6Al – 4V. Из нее видно, что виброгальтовочная обработка практически не влияет на усталостные характеристики, несмотря на уменьшение шероховатости Ra от 8 до 3,5 мкм, что может быть связано с сохранением после обработки поверхностных дефектов, являющихся концентраторами при усталостном разрушении. При этом характерный размер этих дефектов, вероятно, соизмерим с размером дефектов в состоянии после ПЛС без обработки. Гидроабразивная обработка обеспечивает шероховатость поверхности около 1 мкм, что является оптимальным показателем для медицинских имплантов, оптимальными показателями шероховатости для которых считаются значения 2 – 4 мкм [17]. Относительно высокое значение усталостной долговечности образцов после гидроабразивной обработки может быть связано с высокопрочным состоянием поверхности.

Исследование радиального распределения нанотвердости (глубина индентирования составляла 200 нм) образцов в исходном состоянии (после ПЛС), после токарной и гидроабразивной обработок показало, что на расстоянии от 5 до 40 мкм от поверхности ее значения для всех образцов остаются постоянными в интервале 4,5 – 5 ГПа (рис. 3). При этом в ПЛС-образцах после гидроабразивной обработки в приповерхностных слоях на глубине, не превышающей 5 мкм, нанотвердость увеличивается на 20 % (от 5 до 6 ГПа).

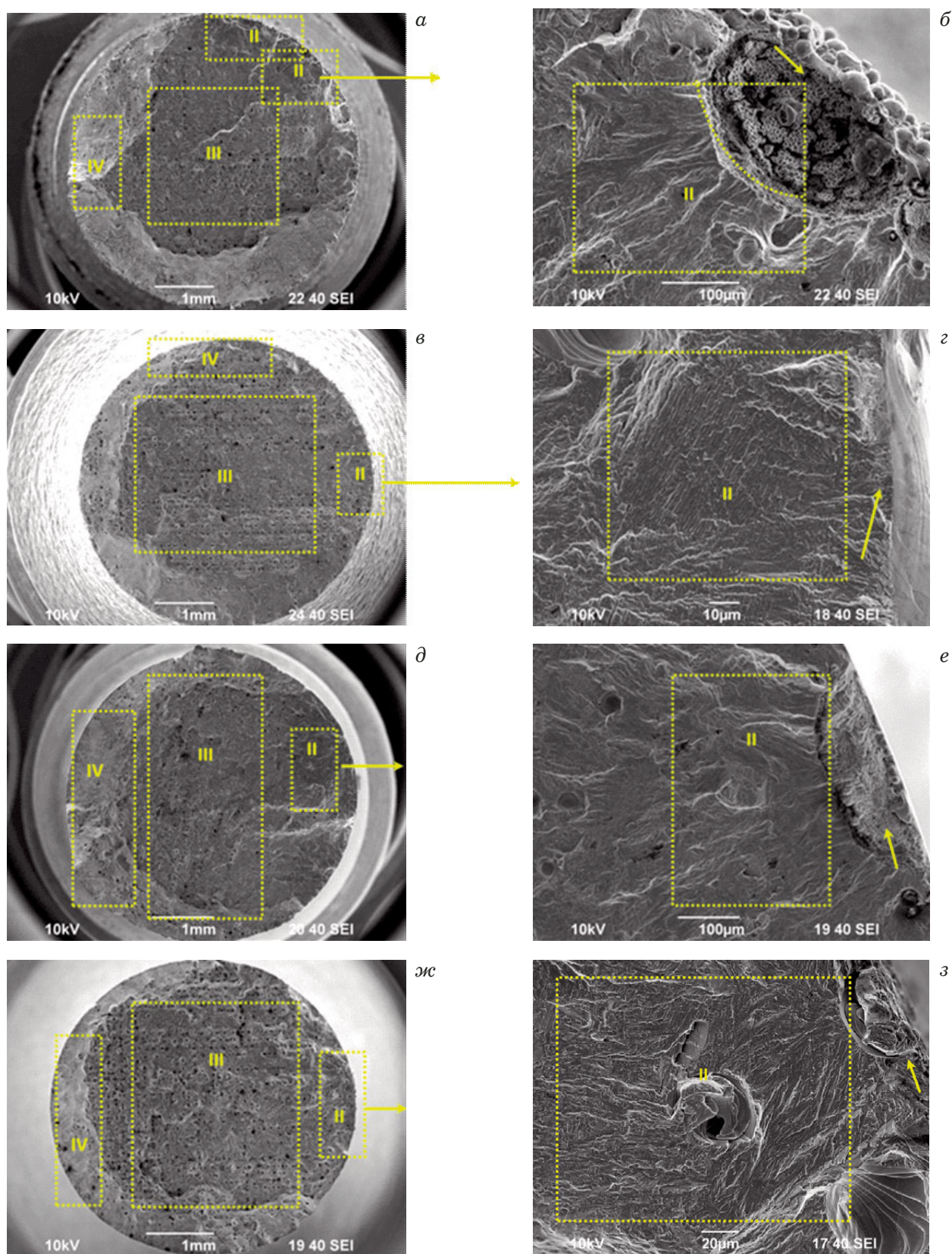


Рис. 2. Типичные изображения изломов ПЛС-образцов Ti – 6Al – 4V без обработки (*a, б*) и после различных видов обработки поверхности: виброгальтовочной (*в, г*); токарной (*д, е*); гидроабразивной (*ж, з*); римскими цифрами обозначены различные зоны разрушения: зарождения микротрещины (I), медленного роста трещины (II), быстрого роста трещины (III) и долома (IV)

Fig. 2. Typical images of fractures of Ti – 6Al – 4V SLM samples without treatment (*a, b*) and after various modes of the surface treatment: vibro-grinding treatment (*c, d*); turning (*e, f*); waterjet treatment (*g, h*). Roman numerals indicate various fracture zones: the microcrack nucleation zone (I), the slow crack growth zone (II), the rapid crack growth zone (III), and zone of final fracture (IV)

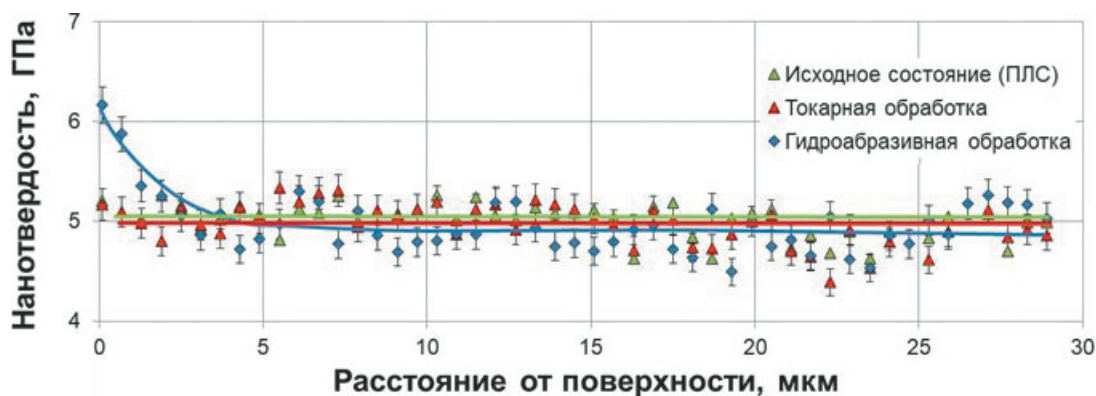


Рис. 3. Радиальное распределение нанотвердости ПЛС-образцов Ti – 6Al – 4V, после различных видов обработки поверхности

Fig. 3. Radial distribution of the nano-hardness of Ti – 6Al – 4V SLM samples after various types of surface treatment

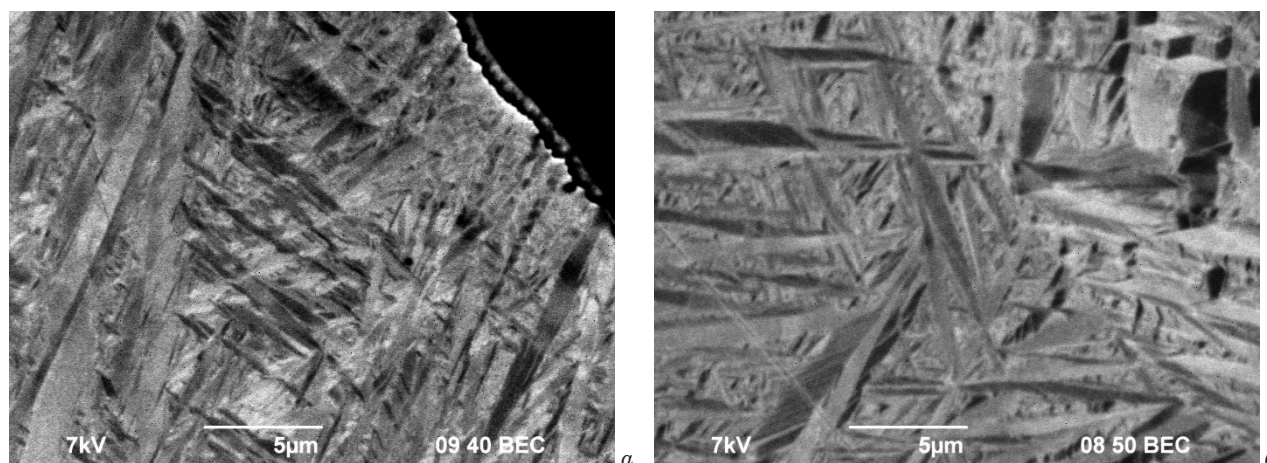


Рис. 4. Микроструктура ПЛС-образцов Ti – 6Al – 4V, после гидроабразивной обработки: *а* — приповерхностная область образца; *б* — центральная часть поперечного сечения образца

Fig. 4. Microstructure of Ti – 6Al – 4V, SLM samples after waterjet treatment: *a* — near surface area of the sample; *b* — central part of the sample cross-section

Необходимо отметить, что эффект упрочнения приповерхностного слоя после гидроабразивной обработки описан и в других работах, связанных с исследованием сплава Ti – 6Al – 4V, [20 – 25]. Большинство исследователей связывают увеличение прочности с подавлением роста трещин, обусловленного, во-первых, возникновением остаточных сжимающих напряжений [21 – 24] и, во-вторых, изменением структуры приповерхностного слоя, в том числе уменьшением размера зерна и увеличением плотности дислокаций [21, 22, 26]. Известно, что высокая скорость кристаллизации во время процесса лазерного сплавления ($10^5 - 10^7$ К/с [27, 28]) титанового сплава Ti – 6Al – 4V, приводит к формированию игольчатой мартенситной структуры. После гидроабразивной обработки структура в приповерхностном слое (рис. 4, *а*) измельчается, что способствует повышению нанотвердости. Такая структура тормозит процесс зарождения и распростра-

нения микротрещин. Обычно предполагается, что основным фактором, определяющим усталостную прочность, является уровень шероховатости. Принято считать, что более гладкая поверхность с низким уровнем шероховатости обеспечивает более высокие усталостные свойства [29, 30]. Однако в некоторых работах авторы отмечают, что повышение качества поверхности не оказывает влияния на усталостные свойства [9, 31, 32]. Полученные в данной работе результаты также подтверждают, что в случае ПЛС-материалов прямая корреляция между качеством поверхности и показателями усталостных характеристик наблюдается не всегда. Для повышения усталостных характеристик необходимо обеспечить не только гладкость поверхности, но и формирование на поверхности упрочняющего слоя на глубину порядка размера зародышевой усталостной трещины в материале. В случае Ti – 6Al – 4V, при нагрузках ~ 750 МПа эта величина

составляет ~5 мкм. Упрочнение на такую глубину одновременно с понижением шероховатости до ~1 мкм может быть обеспечено путем использования гидроабразивной обработки.

Заключение

В работе приведены результаты исследований влияния качества поверхности образцов титанового сплава Ti – 6Al – 4V, полученных с использованием послойного лазерного сплавления, на усталостные характеристики. Показано, что гидроабразивная обработка поверхности ПЛС-образцов позволяет обеспечить шероховатость $Ra \approx 1$ мкм с одновременным упрочнением поверхностного слоя на глубину около 5 мкм, что приводит к четырехкратному росту числа циклов до разрушения. Это открывает широкие перспективы использования гидроабразивной обработки поверхностей ПЛС-изделий. Необходимо отметить также, что данный вид постобработки в отличие от альтернативных методов (точение, шлифование, галтование и т.д.) позволяет обрабатывать сложные поверхности, включая внутренние функциональные каналы изделий, что может быть использовано для постобработки эндопротезов со сложной внутренней геометрией.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 22-19-00271.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Liu S., Shin Y. C. Additive manufacturing of Ti – 6Al – 4V alloy: A review / *Mater. Des.* 2019. Vol. 164. P. 107552. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.107552
2. Tshephe T. S., Akinwamide S. O., Olevsky E., Olubambi P. A. Additive manufacturing of titanium-based alloys. A review of methods, properties, challenges, and prospects / *Heliyon*. 2022. Vol. 8. P. 09041. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09041
3. Cerri E., Ghio E., Bolelli G. Ti – 6Al – 4V-ELI Alloy Manufactured via Laser Powder-Bed Fusion and Heat-Treated below and above the β -Transus: Effects of Sample Thickness and Sandblasting Post-Process / *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12. P. 5359. DOI: 10.3390/app12115359
4. Vyacheslavov A. V., Malinkina Yu. Yu., Bichaev V. B., et al. Analysis of corrosion-resistant titanium alloys doped with ruthenium by ICP-AES / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 5. P. 14 – 19 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-14-19
5. Kalienko M. S., Volkov A. V., Zhelnina A. V. Estimation of oxygen ingress depth in titanium alloys after elevator temperature exposure / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 3. P. 32 – 35 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-32-35
6. Veiga C., Davim J. P., Loureiro A. J. R. Review on machinability of titanium alloys: the process perspective / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2013. Vol. 34. P. 148 – 164.
7. Kolachev B. A. (ed.). Semi-finished products made of titanium alloys. — Moscow: ONTI VILS, 1996. — 581 p. [in Russian].
8. Koju N., Niraula S., Fotovvati B. Additively Manufactured Porous Ti – 6Al – 4V, for Bone Implants: A Review / *Metals*. 2022. Vol. 12. P. 687. DOI: 10.3390/met12040687
9. Bambach M., Sizova I., Szyndler J., et al. On the hot deformation behavior of Ti – 6Al – 4V, made by additive manufacturing / *J. Mater. Process. Technol.* 2021. Vol. 288. P. 116840. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2020.116840
10. Shorstov S. Yu., Marakhovsky P. S., Pakhomkin S. I., Razmakhov M. G. Study of the thermophysical properties of heat-resistant intermetallic titanium γ -alloy obtained using methods of shaped casting and additive technologies / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 9. P. 28 – 34 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-9-28-34
11. Kelly C. N., Evans N. T., Irvin C. W., et al. The effect of surface topography and porosity on the tensile fatigue of 3D printed Ti – 6Al – 4V, fabricated by selective laser melting / *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. Vol. 98. P. 726 – 736. DOI: 10.1016/j.msec.2019.01.024
12. Depboylu F. N., Yasa E., Poyraz O., et al. Titanium based bone implants production using laser powder bed fusion technology / *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Vol. 17. P. 1408 – 1426. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.087
13. Guo A. X. Y., Cheng L., Zhan S., et al. Biomedical applications of the powder-based 3D printed titanium alloys: A review / *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. Vol. 125. P. 252 – 264. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.11.084
14. Hoque M. E., Showva N.-N., Ahmed M., et al. Titanium and titanium alloys in dentistry: current trends, recent developments, and future prospects / *Heliyon*. 2022. Vol. 8. P. e11300. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11300
15. Aufa A. N., Hassan M. Z., Ismail Z. Recent advances in Ti – 6Al – 4V, additively manufactured by selective laser melting for biomedical implants: Prospect development / *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 896. P. 163072. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163072
16. Kim K.-H., Ramaswamy N. Electrochemical surface modification of titanium in dentistry / *Dent. Mater. J.* 2009. Vol. 28. P. 20 – 36. DOI: 10.4012/dmj.28.20
17. Schwartz Z., Raz P., Zhao G., et al. Effect of micrometer-scale roughness of the surface of Ti – 6Al – 4V, pedicle screws in vitro and in vivo / *J. Bone Joint Surg. Am.* 2008. Vol. 90. P. 2485 – 2498. DOI: 10.2106/jbjs.g.00499
18. de Wild M., Schumacher R., Mayer K., et al. Bone regeneration by the osteoconductivity of porous titanium implants manufactured by selective laser melting: a histological and micro computed tomography study in the rabbit / *Tissue Eng. Part A*. 2013. Vol. 19. P. 2645 – 2654. DOI: 10.1089/ten.tea.2012.0753
19. Zhao G., Raines A. L., Wieland M., et al. Requirement for both micron- and submicron scale structure for synergistic responses of osteoblasts to substrate surface energy and topography / *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. P. 2821 – 2829. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.02.024
20. Chillman A., Ramulu M., Hashish M. Waterjet Peening and Surface Preparation at 600 MPa: A Preliminary Experimental Study / *J. Fluids Eng.* 2007. Vol. 129. N 4. P. 485 – 490. DOI: 10.1115/1.2436580
21. Song F., Yao S., Liu L., et al. Submerged deflecting abrasive waterjet peening for improving the surface integrity and solid particle erosion resistance of Ti – 6Al – 4V, alloy / *Surf. Coat. Technol.* 2023. Vol. 470. P. 129780. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129780
22. Yao S.-L., Wang G.-Y., Yu H., et al. Influence of submerged micro-abrasive waterjet peening on surface integrity and fatigue performance of TA19 titanium alloy / *Int. J. Fatigue*. 2022. Vol. 164. P. 107076. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.107076
23. Huang L., Kinnell P., Shipway P. H. Removal of heat-formed coating from a titanium alloy using highpressure waterjet: Influence of machining parameters on surface texture and residual stress / *J. Mater. Process Technol.* 2015. Vol. 223. P. 129 – 138. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.03.053
24. Arola D., Alade A. E., Weber W. Improving fatigue strength of metals using abrasive waterjet peening / *Mach. Sci. Technol.*

- an Int. J. 2006. Vol. 10. N 2. P 197 – 218.
DOI: 10.1080/10910340600710105
25. **Lieblisch M., Barriuso S., Ibáñez J.** On the fatigue behavior of medical Ti – 6Al – 4V, roughened by grit blasting and abrasiveless waterjet peening J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2016. Vol. 63. P. 390 – 398. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.07.011
26. **Ramakrishnan S., Singaravelu D. L., Senthilkumar V.** Microstructure and Chemical State Analysis of Ti – 6Al – 4V Alloy During Abrasive Water Jet Machining Process / Recent Advances in Materials Technologies. Select Proc. of ICEMT 2021, K. Rajkumar, E. Jayamani, P. Ramkumar, Eds. 2022. — Springer Nature Singapore Pte Ltd., P. 607 – 617.
27. **Nguyen H. D., Pramanik A., Basak A. K., et al.** A critical review on additive manufacturing of Ti – 6Al – 4V alloy: microstructure and mechanical properties / J. Mater. Res. Technol. 2022. Vol. 18. P. 4641 – 4661. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.04.055
28. **Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C.** Additive manufacturing of metals / Acta Mater. 2016. Vol. 117. P. 371. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.019
29. **Karakas Ö., Kardes F. B., Foti P., et al.** An overview of factors affecting high-cycle fatigue of additive manufacturing metals / Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2023. Vol. 46. P. 1649 – 1668. DOI: 10.1111/ffe.13967
30. **Fatemi A., Molaei R., Simsiriwong J., et al.** Fatigue behaviour of additive manufactured materials: An overview of some recent experimental studies on Ti – 6Al – 4V, considering various processing and loading direction effects / Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2019. Vol. 42. P. 991 – 1009. DOI: 10.1111/ffe.13000
31. **Jamshidi P., Aristizabal M., Kong W., et al.** Selective Laser Melting of Ti – 6Al – 4V: The Impact of Post-processing on the Tensile, Fatigue and Biological Properties for Medical Implant Applications / Materials. 2020. Vol. 13. P. 2813. DOI: 10.3390/ma13122813
32. **Li Y.-H., Wang B., Ma C.-P., et al.** Material Characterization, Thermal Analysis, and Mechanical Performance of a Laser-Polished Ti Alloy Prepared by Selective Laser Melting / Metals. 2019. Vol. 9. P. 112. DOI: 10.3390/met9020112

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-84-90>

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСФАЛЬТОБЕТОНА С БИТУМОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИМЕРОМ

© Алексей Валерьевич Шиверский, Александр Витальевич Кухарский, Сергей Германович Абаймов*

Центр добычи углеводородов, Сколковский институт науки и технологий, Россия, 121205, Москва, Большой бульвар 30, стр. 1; *e-mail: s.abaimov@skoltech.ru

*Статья поступила 24 ноября 2023 г. Поступила после доработки 20 декабря 2023 г.
Принята к публикации 28 декабря 2023 г.*

Эпоксидная смола — важный модификатор при производстве полимерасфальтобетона. Добавление эпоксидных смол к битуму позволяет увеличить трещиностойкость, сдвигоустойчивость и долговременную прочность асфальтобетона. Однако производство полимерасфальтобетона дороже асфальтобетона ввиду большого объема добавки на основе эпоксидных смол. Гиперразветвленные полимеры (ГРП) с эпоксидными концевыми группами образуют при отверждении высокоразветвленную пространственную структуру, их применение в качестве активного модификатора в составе битума приводит к формированию дополнительных пространственных сетей армирования в асфальтобетоне, что позволяет при малом объеме модификатора усилить эффекты, достигнутые при использовании эпоксидных смол, а также повысить ударную вязкость асфальтобетона, влагостойкость, топливостойкость и температурную стабильность. Цель работы — экспериментальное исследование механических свойств асфальтобетона с битумом, модифицированным ГРП. Добавку на основе доступного в промышленном масштабе ГРП вносили в качестве модификатора в относительно низких долях — 3, 5 и 8 % масс. от массы битума. Определяли такие механические свойства асфальтобетона, как модуль упругости, прочность при сжатии, прочность на растяжение при расколе, сдвигоустойчивость, остаточную прочность на сжатие после малоциклового нагружения, коэффициент остаточной прочности на сжатие, а также предельное относительное сжатие. Установлено, что асфальтобетон с модифицированным битумом обладает лучшими характеристиками, чем исходный асфальтобетон, даже при низких долях модификатора. Модуль упругости и прочность на сжатие тесно взаимосвязаны и при формировании скелета архитектуры связей в битуме растут практически линейно с увеличением содержания ГРП, повышаясь соответственно на 9,0 и 17,7 % для образцов с содержанием 8 % масс. эпоксидного модификатора. При этом асфальтобетон становится более пластичен; предельное относительное сжатие увеличивается с 2,75 до 3,5 % и существенно не зависит от количества ГРП. Предел прочности на растяжение при расколе снижается по мере повышения доли эпоксидного модификатора, что ожидаемо согласно имеющимся в литературе данным. При этом пластичность асфальтобетона значительно улучшается, достигая предельной деформации 1,8 % при 5 % масс. модификатора. При этой же доле модификатора наблюдается самая высокая прочность на сдвиг — 0,48 МПа. С увеличением массовой доли эпоксидного модификатора снижается уплотнение при действии малоциклового нагружения; коэффициент остаточной прочности как отношение остаточной прочности на сжатие после малоциклового усталости к статической прочности на сжатие стремится к единице для асфальтобетона, также модифицированного 5 % масс. ГРП. Таким образом, оптимальный результат достигается при введении в битум 5 % масс. эпоксидного ГРП модификатора.

Ключевые слова: эпоксидный асфальтобетон; гиперразветвленный полимер; модифицированный битум; механические характеристики.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF AN ASPHALT CONCRETE WITH A BINDER MODIFIED WITH A HYPERBRANCHED POLYMER

© Aleksei V. Shiverskii, Aleksandr V. Kukharskii, Sergey G. Abaimov*

Center for Petroleum Science and Engineering, Skolkovo Institute of Science and Technology, 30, str. 1, Bolshoy Boulevard, Moscow, 121205, Russia; *e-mail: s.abaimov@skoltech.ru

Received November 24, 2023. Revised December 20, 2023. Accepted December 28, 2023.

An epoxy resin is an important modifier in the production of polymer asphalt concretes; adding epoxy resins to bitumen increases the crack resistance, shear resistance, and the long-term strength of the final product. However, polymer asphalt concrete production is chargeable compared to that of traditional asphalt concrete due to high fraction of epoxy introduced. Hyperbranched polymers (HBP) with epoxy end groups form a highly branched spatial network at curing, their application as an active modifier in bitumen composition leads to the formation of additional spatial reinforcement architectures in asphalt concrete, which allows to strengthen the effects achieved by epoxy resins, as well as to increase impact toughness, moisture resistance, fuel resistance, and temperature stability of asphalt concrete at low fraction of the modifier. We present an experimental study of the mechanical properties of asphalt concrete with a bitumen modified by a hyperbranched polymer. The bitumen was modified with relatively low fractions (3, 5, and 8 wt.%) of the hyperbranched epoxy resin. The mechanical properties of asphalt concrete were characterized with the modulus of elasticity, compressive strength, tensile strength at break, shear strength, residual compressive strength after low-cycle loading, coefficient of residual compressive strength, and the ultimate percent compression. The results demonstrated that asphalt concrete with modified bitumen has improved characteristics compared to the original asphalt concrete, even at low fractions of the modifier. The elastic modulus and compressive strength are closely bound and, during the formation of the architecture of links in bitumen, increase almost linearly with an increase of hyperbranched modifier fraction, achieving an improvement of 9.0 and 17.7%, respectively, for samples with 8 wt.% of epoxy modifier. At the same time, asphalt concrete becomes more ductile; the ultimate percent compression increases from 2.75 to 3.5% and does not depend significantly on the amount of hyperbranched polymer. The tensile strength at break decreases as the fraction of an epoxy modifier increases, which is consistent with the literature data. However, the ductility of asphalt concrete is significantly improved, reaching the ultimate percent deformation of 1.8% at 5 wt.% of the modifier. At the same fraction of the modifier, the highest shear strength of 0.48 MPa is achieved. With an increase in the mass fraction of the epoxy modifier, the compaction under low-cycle loading decreases; the residual strength coefficient, as the ratio of the residual compressive strength after low-cycle fatigue to the static compressive strength, tends to unity for asphalt concrete, also modified with 5 wt.% of hyperbranched polymer. Thus, the best result, as a compromise of all factors under study, is achieved when 5 wt.% of epoxy hyperbranched modifier is introduced into the bitumen.

Keywords: epoxy asphalt concrete; hyperbranched polymer; modified bitumen; mechanical characteristics.

Введение

Повышение интенсивности движения, нагрузок на современные дороги, а также затрат на их содержание требует разработки долговечных дорожных покрытий. Модификация битума полимерами позволяет исключить типичные недостатки асфальтобетона, такие как колейность, низкотемпературное растрескивание и пр. Увеличение срока службы дорожных покрытий приводит к существенному экономическому преимуществу [1]. Поэтому разработка новых износостойких дорожных покрытий является актуальной задачей [2].

Исследования показали, что модификация битума эпоксидными смолами создает устойчивую трехмерную скелетную сшивающую структуру, существенно изменяющую его свойства [1, 3 – 5]. Приготовленный таким образом асфальтобетон демонстрирует превосходную температурную стабильность, сопротивление скольжению, топливостойкость, долговечность и длительную влагостойкость даже в суровых климатических условиях и при нагрузках [2, 6 – 10]. Однако применение полимерасфальтобетонов ограничено их стоимостью ввиду необходимости внесения большой доли добавок на основе эпоксидных смол.

Гиперразветвленные полимеры (ГРП) имеют сильно разветвленную структуру, множество

функциональных концевых групп и низкую вязкость [11]. Их применяют при модификации терморезистивных смол для улучшения их механических свойств [12], в том числе прочности на растяжение и ударной вязкости [13 – 16]. Ранее было показано, что механические свойства эпоксидного асфальтобетона, в частности относительное предельное удлинение, можно улучшить путем введения ГРП в асфальтобетонную смесь. Это создает плотную трехмерную (3D) ветвящуюся архитектуру и позволяет гомогенизировать структуру асфальтобетона [17, 18], что особенно важно для применения при низких температурах, когда приобретенная хрупкость значительно ухудшает характеристики асфальтобетона. В [17, 18] отмечено, что добавление ГРП образует резиноподобную сетку, которая при незначительном ухудшении прочности на растяжение значительно повышает трещиностойкость и относительное предельное удлинение, позволяя асфальтобетону противостоять более сильным деформациям. Однако такую картину авторы наблюдали для асфальтобетона с высоким содержанием эпоксидной смолы, применение которого ограничено его стоимостью и хрупкостью.

Цель данной работы — исследование возможности сокращения расходов на получение асфальтобетона путем внесения в асфальто-

Таблица 1. Свойства битума и эпоксидной добавки

Table 1. Manufacturer’s properties of bitumen and epoxy

Материал	Свойства	Значение
БНД 60/90 (ГОСТ 22245–90)	Температура размягчения, °C	47
	Пластичность при 25 °C	≥55
	Температура воспламенения, °C	230
Эпоксидная смола SM601Rx75	Вязкость, МПа · с	8000 – 15000
Отвердитель ITAMID B70X	Вязкость при 25 °C, МПа · с	800 – 1500
	Плотность при 20 °C, г/см³	0,939

Таблица 2. Компоненты асфальтобетонных смесей, % масс.

Table 2. Asphalt concrete mixtures, %

Материал	Размер сита, мм	E0	E3	E5	E8
Щебень М-1400 (ГОСТ 8267–93)	15		35		
	10		15		
	7,5		10		
	5		15		
	3		15		
Песок М-800 (ГОСТ 8736 – 2014)	0,63		15		
Минеральный порошок М-400 (ГОСТ 8267–93)	0,315		5		
Битум	—	5	4,85	4,75	4,6
Эпоксидная добавка	—	0	0,15	0,25	0,4

бетонную смесь небольших количеств ГРП. Исследовали механические свойства асфальтобетона, полученного модификацией битума гиперразветвленной эпоксидной смолой, вносимой в относительно низких долях. В целях получения достоверных результатов размер образцов [19] и методику исследований [20] использовали в соответствии с действующими российскими стандартами.

Материалы и методы исследования

Базовый материал для образцов — битум марки БНД 60/90 («Роснефть», Россия) (табл. 1). Для модификации битума выбирали эпоксидную смолу SM601Rx75 («НОРТЕКС», Россия) и отвердитель ITAMID B70X (Chemicals Coatings, Россия) (см. табл. 1). Выбор эпоксидной добавки обусловлен ее экономической эффективностью и доступностью на рынке в промышленных масштабах. В качестве минеральных заполнителей для изготовления асфальтобетона использовали гранитный щебень, речной песок и гранитный минеральный порошок производства «Неруд-Строй-М» (Россия) (табл. 2).

Было разработано четыре вида асфальтобетонных смесей (Е0, Е3, Е5, Е8) с учетом рекомендаций ГОСТ 9128–2013 (см. табл. 2). Для сушки минеральных наполнителей и поддержания фиксированной температуры использовали

сушильный шкаф SNOL 200/200 (SnolTherm, Литва). Смеситель ЛС-АБ-10 (Новое Дело, Россия) применяли для изготовления асфальтобетонных смесей.

Подготовленную асфальтобетонную смесь загружали в цилиндрическую форму с внутренним диаметром $d = 71,4$ мм и уплотняли прессом (ТПК ВНИИР, Россия) при давлении $40 \pm \pm 0,5$ МПа. Учитывая влияние времени полимеризации эпоксидных материалов на механические характеристики [21, 22], все образцы выдерживали в течение одинакового времени перед проведением испытаний. После пяти дней отверждения асфальтобетона при температуре 25 °C проводили механические испытания согласно ГОСТ 12801 на машине INSTRON 5969 (Instron, США). Определяли модуль упругости E_C , прочность на сжатие S_C , прочность на растяжение при расколе S_T , прочность на сдвиг S_S , остаточную прочность на сжатие после малоциклового усталости S_P , коэффициент остаточной прочности на сжатие k_P , а также относительные предельные сжатия δ_C и δ_T .

Для испытания на прочность при сжатии и на остаточную прочность при сжатии после малоциклового усталости [23 – 24] образцы термостабилизировали при температуре 50 °C в течение 120 мин. После этого при скоростях сжатия 3 и 50 мм/мин соответственно их испытывали по схе-

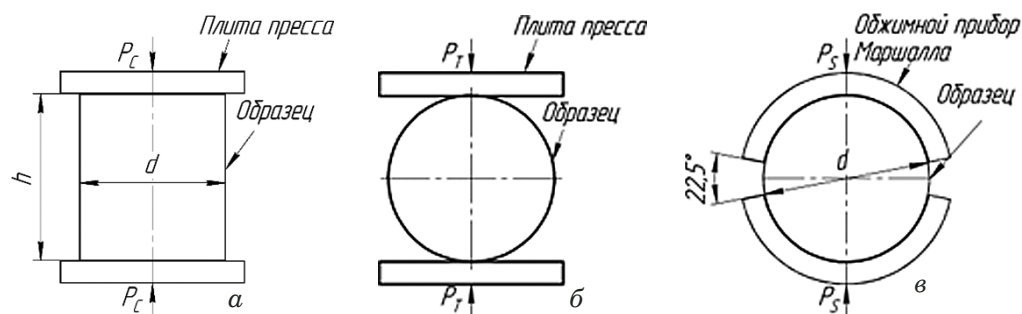


Рис. 1. Схемы приложения нагрузки при испытаниях на сжатие (а), на растяжение при расколе (б), на сдвигу устойчивости (в)

Fig. 1. Loading schemes for (a) compression test, (b) tensile test at break, (c) shear test

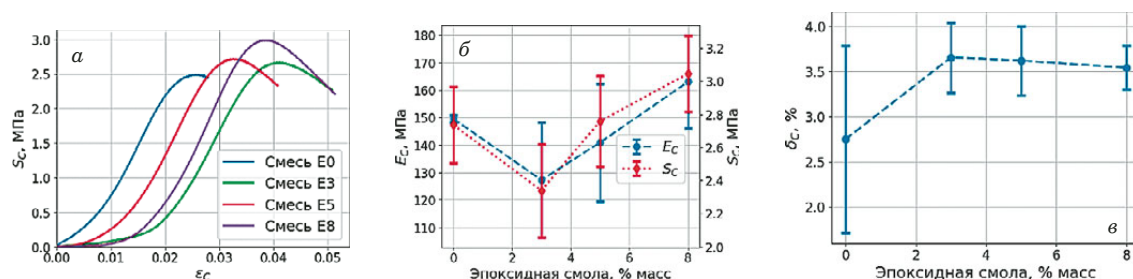


Рис. 2. Результаты испытаний асфальтобетонных смесей на сжатие: а — типичные диаграммы деформирования смесей E0 – E8; б — зависимость модуля упругости и прочности на сжатие от содержания ГРП; в — зависимость относительного предельного сжатия от содержания ГРП

Fig. 2. Results of the compressive test of asphalt concrete mixtures: (a) typical compressive loading diagrams, (b) dependences of the compressive strength and elasticity modulus, as well as (c) ultimate percent compression on the HBP content

ме, представленной на рис. 1, а. Для определения предела прочности на растяжение при расколе образцы термостабилизировали при температуре 0 °С в течение 120 мин. Затем при скорости движения плиты пресса 50 мм/мин проводили сжатие согласно схеме на рис. 1, б. Перед оценкой сдвигу устойчивости образцы также были термостабилизированы при температуре 50 °С в течение 120 мин. Сжатие осуществляли с использованием устройства Маршала согласно схеме нагрузки, показанной на рис. 1, в.

Результаты и их обсуждение

Для каждого типа асфальтобетонной смеси было изготовлено по пятнадцать образцов: шесть образцов для испытания на сдвигу устойчивости

и по три образца для других испытаний. Всего получено и исследовано 60 образцов асфальтобетона. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

На рис. 2, а показаны типичные диаграммы деформирования, полученные при испытании на сжатие, а на рис. 2, б — усредненные результаты модуля упругости и прочности на сжатие. Видно, что модуль упругости и прочность на сжатие асфальтобетона тесно взаимосвязаны. При низких долях ГРП эффект от его добавления отрицательный, вероятно, из-за невозможности формирования полноценного скелета архитектуры связей в битуме. При более высоком содержании ГРП характеристики образцов стабилизируются, обеспечивая практически линейное улучшение механических свойств с ростом содержания ГРП.

Таблица 3. Механические свойства асфальтобетонных смесей

Table 3. Mechanical properties of asphalt concrete mixtures

Смесь	E_c , МПа	S_c , МПа	δ_c , %	S_T , МПа	δ_T , %	S_S , МПа	S_P , МПа	k_P
E0	149,54 ± 1,33	2,74 ± 0,23	2,75 ± 1,04	2,39 ± 0,06	1,57 ± 0,09	0,46 ± 0,02	3,07 ± 0,28	1,12 ± 0,14
E3	127,26 ± 20,85	2,34 ± 0,28	3,66 ± 0,39	2,38 ± 0,15	1,53 ± 0,05	0,36 ± 0,01	2,90 ± 0,37	1,24 ± 0,22
E5	140,89 ± 21,47	2,76 ± 0,28	3,62 ± 0,38	2,23 ± 0,16	1,81 ± 0,20	0,48 ± 0,01	2,79 ± 0,26	1,01 ± 0,14
E8	163,02 ± 16,90	3,05 ± 0,23	3,54 ± 0,24	2,18 ± 0,07	1,64 ± 0,20	0,45 ± 0,02	2,73 ± 0,42	0,90 ± 0,16

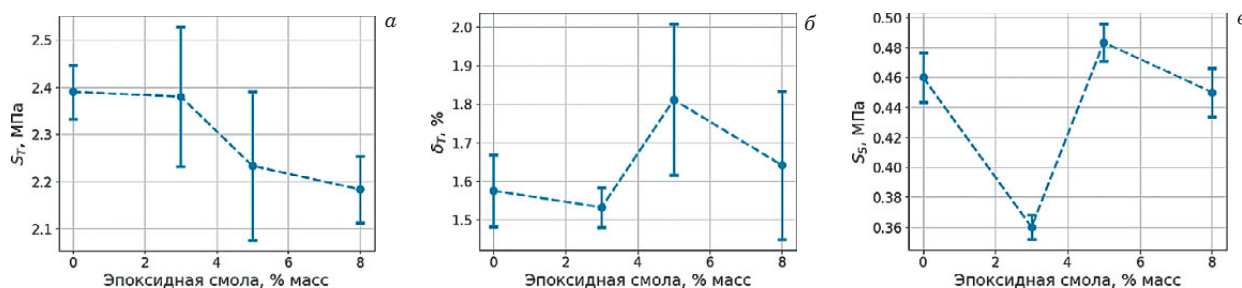


Рис. 3. Зависимость прочности на растяжение при расколе (а), относительного предельного сжатия при расколе (б), сдвигоустойчивости (в) от содержания ГРП

Fig. 3. Dependences of the tensile strength at break (а), ultimate percent compression in indirect tension test (б), and shear strength (с) on the HBP content

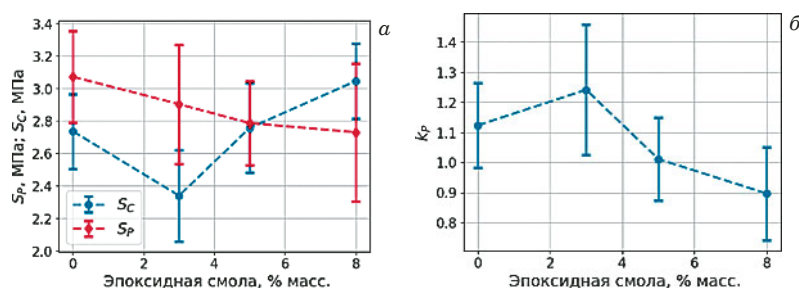


Рис. 4. Результаты испытаний на сжатие асфальтобетонных смесей: а — изменение статической и циклической прочности; б — коэффициент остаточной прочности на сжатие в зависимости от содержания ГРП

Fig. 4. Results of compressive tests of asphalt concrete mixtures: (а) measurements of the compressive static strength and residual strength, (б) dependence of the residual compressive strength coefficient on the HBP content

При этом наиболее высокие значения модуля упругости и прочности при сжатии достигнуты для образцов с содержанием 8 % масс. эпоксидного модификатора. В частности, модуль упругости и прочность на сжатие повысились на 9,0 и 17,7 % соответственно (рис. 2, б).

На рис. 2, в показано влияние ГРП на предельную деформацию асфальтобетона при сжатии. После введения ГРП асфальтобетон становится более пластичен, даже при малых добавках. Деформация асфальтобетона увеличивается с 2,75 до 3,5 % и существенно не зависит от количества ГРП.

Из результатов испытания на растяжение при расколе видно, что предел прочности асфальтобетона снижается по мере увеличения доли эпоксидного модификатора (рис. 3, а), как и было показано в [17, 18]. Этот эффект может быть связан с образованием резиноподобной сети ГРП, приводящей к более высоким значениям деформации образцов. Пластичность асфальтобетона значительно улучшается, достигая предельной деформации 1,8 % при 5 % масс. модификатора. При этом из-за сложного напряженно-деформированного состояния при нагружении перпендикулярно оси цилиндра значения предельной деформации растяжения при расколе сложно определить экспериментально, но можно

аппроксимировать как пропорциональные значениям деформации при сжатии — через перемещение траверсы испытательной машины (рис. 3, б).

На рис. 3, в показаны результаты испытания на сдвигоустойчивость. При низком содержании ГРП наблюдается ухудшение свойств сдвигоустойчивости асфальтобетона из-за не полностью сформированной полимерной сети. С повышением доли ГРП прочность на сдвиг улучшается. Самая высокая прочность на сдвиг 0,48 МПа достигается для асфальтобетона, модифицированного 5 % масс. ГРП.

Данные испытаний на остаточную прочность на сжатие после малоциклового усталости представлены на рис. 4. Прочность на сжатие (рис. 4, а) после циклической нагрузки (красная кривая) лежит выше статической прочности на сжатие (синяя кривая). Это свидетельствует о процессах уплотнения асфальтобетона под нагрузкой, связанных с явлениями колейности и другими пластическими деформациями дорожного покрытия в эксплуатации.

С увеличением массовой доли эпоксидного модификатора значения S_C и S_P сближаются, что свидетельствует о снижении роли уплотнения. Следовательно, прочность асфальтобетона с высоким содержанием ГРП практически

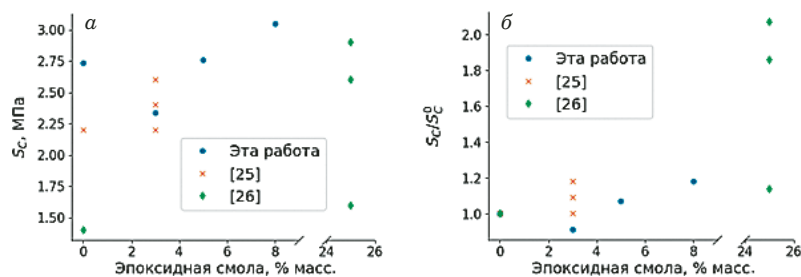


Рис. 5. Результаты определения прочности на сжатие: а и б — абсолютные и относительные значения
Fig. 5. Comparison of the compressive strength values: (a) absolute values (b) relative values

постоянна на всем сроке эксплуатации и мало зависит от уплотнения при нагружении. Этот результат подтверждает и коэффициент остаточной прочности, стремящийся к единице для асфальтобетона, модифицированного 5 % масс. ГРП (см. рис. 4, б).

Можем сделать вывод, что введение ГРП в асфальтобетон дает положительный эффект за счет образования резиноподобного армирующего полимерного каркаса в битуме и приводит к улучшению механических характеристик образцов. Важно, что характеристики улучшаются при гораздо меньших долях модификатора, чем используемых в полимерных асфальтобетонах [25, 26]. В табл. 4 и на рис. 5 для сравнения приведены полученные результаты, а также данные из литературных источников.

Относительная прочность на сжатие S_C/S_C^0 — отношение измеренной прочности на сжатие S_C к прочности на сжатие базового асфальтобетона. На рис. 5 показано, что асфальтобетон с добавкой 3 % масс. ГРП по этим параметрам превосходит асфальтобетон, модифицированный 25 % масс. эпоксидной смолы, при одинаковой продолжительности твердения. Более того, полу-

ченные результаты превосходят или сравнимы с данными работы [25], что позволяет предположить, что правильный выбор эпоксидного компонента может в разы повысить механические характеристики асфальтобетона.

Из данных авторов известно, что увеличение времени твердения образцов перед механическими испытаниями или перед вводом дороги в эксплуатацию приводит к повышению механических свойств асфальтобетона почти в два раза. Данное утверждение будет рассмотрено в наших будущих исследованиях асфальтобетонов, модифицированных ГРП.

Закключение

Исследована возможность замены высоких долей эпоксидных смол в полимерасфальтобетонах на относительно низкие доли гиперразветвленных полимеров.

Результаты испытаний асфальтобетона показали, что модификация битума эпоксидным ГРП повышает прочность асфальтобетона на сжатие и сдвиг за счет образования взаимосвязанного разветвленного полимерного каркаса связей.

Таблица 4. Сравнение полученных механических свойств асфальтобетонных смесей с известными из литературных данных

Table 4. Mechanical properties of different asphalt mixtures as compared to available literature data

Битум и его модификаторы	Отверждение, дней	S_C , МПа	S_C/S_C^0	Источник данных
БНД 60/90	5	$2,03 \pm 0,07$	1	Работа авторов статьи
1-1 БНД 60/90 + 3 % ГРП		$1,84 \pm 0,22$	0,91	
1-1 БНД 60/90 + 5 % ГРП		$2,17 \pm 0,22$	1,07	
1-1 БНД 60/90 + 8 % ГРП		$2,39 \pm 0,18$	1,18	
БНД 70/100	Нет данных	2,2	1	[25]
1-1 БНД 70/100 + 3 % BERO + АА		2,2	1	
1-1 БНД 70/100 + 3 % BERO + МА		2,6	1,18	
1-1 БНД 70/100 + 3 % BERO + РЕРА		2,4	1,09	
БНД 60/90	7, 14, 28	1,4	1	[26]
1-4 БНД 60/90 + 25 % CHS-EPOXY 525	7	1,6	1,14	
1-4 БНД 60/90 + CHS-EPOXY 525	14	2,6	1,86	
1-4 БНД 60/90 + CHS-EPOXY 525	28	2,9	2,07	

Причем, после добавления в битум модификатора ГРП наблюдалось, как и в работах [17, 18], снижение прочности на растяжение при расколе за счет образования более слабых пластических связей. Одновременно увеличивалась предельная деформация, достигая максимума при 5 % масс. ГРП модификатора. Данная концентрация рекомендована для применения в асфальтобетоне, эксплуатируемом при низких температурах. Механические характеристики асфальтобетона улучшаются при добавлении модификатора за счет повышения стабильности материала (снижения неупругих деформаций и связанной с ними колейности). Такая стабильность достигается при доле ГРП, равной 5 % масс.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и г. Москвы № 22-23-20170, <https://rscf.ru/project/22-23-20170>.

Авторы выражают благодарность Ивану Сергеевичу и Степану Коневу, а также Лаборатории механических испытаний Центра технологий материалов Сколковского института науки и технологий за помощь в проведении испытаний.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Yu J., Cong P., Wu S. Laboratory investigation of the properties of asphalt modified with epoxy resin / *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 113. P. 3557 – 3563. DOI: 10.1002/app.30324
2. Wang D., Zhang F., Huang K., Zhang L. Study on preparation and performance of advanced nano-modified epoxy asphalt / *J. Appl. Polym. Sci.* 2023. Vol. 140. DOI: 10.1002/app.53688
3. Yoshida S. Quantitative evaluation of an epoxy resin dispersion by infrared spectroscopy / *Polym. J.* 2014. Vol. 46. P. 430 – 434. DOI: 10.1038/pj.2014.15
4. Apostolidis P., Liu X., Erkens S., Scarpas A. Evaluation of epoxy modification in bitumen / *Constr. Build. Mater.* 2019. Vol. 208. P. 361 – 368. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.013
5. Cuadri A. A., Delgado-Sánchez C., Navarro F. J., Partal P. Short- and long-term epoxy modification of bitumen: modification kinetics, rheological properties, and microstructure / *Polymers (Basel)* 2020. Vol. 12. N 508. DOI: 10.3390/polym12030508
6. Apostolidis P., Liu X., Marochio P., et al. Evaluation of epoxy modification in asphalt mastic / *Mater. Struct.* 2020. Vol. 53. N 120. DOI: 10.1617/s11527-020-01494-9
7. Zhang F., Huang W., Zhang L., et al. Preparation and properties evaluation of shape memory epoxy asphalt composites with high toughness and damping / *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. Vol. 139. DOI: 10.1002/app.53117
8. Zhou W., Yi J., Pei Z., et al. Preliminary design of recyclable epoxy asphalt: Regeneration feasibility analysis and environmental impact assessment / *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. Vol. 139. DOI: 10.1002/app.52349
9. Fan Y., Wu Y., Chen H., et al. Performance evaluation and structure optimization of low-emission mixed epoxy asphalt pavement / *Materials*. 2022. Vol. 15. N 6472. DOI: 10.3390/ma15186472
10. Cong P., Chen S., Yu J. Investigation of the properties of epoxy resin-modified asphalt mixtures for application to orthotropic bridge decks / *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 121. P. 2310 – 2316. DOI: 10.1002/app.33948
11. Zavareh S., Vahdat G. Toughening of brittle epoxy using bitumen as a new modifier / *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. Vol. 31. P. 247 – 258. DOI: 10.1177/0731684412437266
12. Boogh L., Pettersson B., Månson J.-A. E. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins / *Polymer (Guildf)* 1999. Vol. 40. P. 2249 – 2261. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00464-9
13. Ratna D. Toughened FRP composites reinforced with glass and carbon fiber / *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2008. Vol. 39. P. 462 – 469. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.12.005
14. Qin H., Mather P. T., Baek J.-B., Tan L.-S. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI) / *Polymer (Guildf)*. 2006. Vol. 47. P. 2813 – 2821. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.02.062
15. Xu P., Yang F. Modification of phenolic resin composites by hyperbranched polyborate and polybenzoxazine / *Polym. Compos.* 2012. Vol. 33. P. 1960 – 1968. DOI: 10.1002/pc.22336
16. Xu P., Cong P., Gao Z., et al. High performance modification of hyperbranched polyborate on diglycidyl ether of bisphenol-A resin / *Polym. Compos.* 2015. Vol. 36. P. 424 – 432. DOI: 10.1002/pc.22956
17. Xu P., Cong P., Li D., Zhu X. Toughness modification of hyperbranched polyester on epoxy asphalt / *Constr. Build. Mater.* 2016. Vol. 122. P. 473 – 477. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.06.087
18. Xu P., Zhu X., Cong P., et al. Modification of alkyl group terminated hyperbranched polyester on paving epoxy asphalt / *Constr. Build. Mater.* 2018. Vol. 165. P. 295 – 302. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.182
19. Botvina L. R., Shuvalov A. N., Tyutin M. R., et al. Effect of the sample size on the mechanical and acoustic characteristics of concrete / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 10. P. 55 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-10-55-63
20. Golubkova E. V., Komina I. G., Chikantseva E. I. Validation and verification of measurement methods: opinions and views / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 2(II). P. 77 – 80 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-77-80
21. Drachev K. A., Kazarbin A. V., Rimlyand V. I. Study of changes in the mechanical and acoustic properties of epoxy resins under long-time polymerization / *Industr. Lab., Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 4. P. 63 – 70 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-4-63-70
22. Starokadomsky D. L., Reshetnyk M. N. Study of restoration epoxy composites with initial and water-cured fillers / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 8. P. 34 – 41 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-8-34-41
23. Makhutov N. A., Gadenin M. M., Cherniavsky O. F., Cherniavsky A. O. Study of the properties of materials under complicated conditions of low cycle deformation / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 7. P. 49 – 58 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-7-49-58
24. Makhutov N. A., Gadenin M. M., Cherniavsky O. F., Cherniavsky A. O. Mechanical properties of materials in calculations of low cycle deformation of structures / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 6. P. 52 – 59 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-52-59
25. Starchevskyy V. L., Hrynychuk Yu. M., Matcipura P. A., Reutskyy V. V. Physical and mechanical properties of asphalt concrete obtained from bitumen modified by epoxide of vegetable origin / *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2021. Vol. 4. P. 105 – 108. DOI: 10.23939/ctas2021.01.105
26. Vyrozhemskiy V., Kopynets I., Kischynskiy S., Bidnenko N. Epoxy asphalt concrete is a perspective material for the construction of roads / *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 236. N 012022. DOI: 10.1088/1757-899X/236/1/012022

