

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 9

Том 90

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Начинается подписка на 2025 год!

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

Цены журнала на 2025 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр, руб.	Цена подписки на первое полугодие, руб.	Цена подписки на год, руб.
Бумажная версия журнала	16 000	96 000	192 000
Электронная версия журнала (pdf)	14 500	87 000	174 000
Электронная версия статьи	1 500	—	—

При подписке на год цена на второе полугодие не изменится!

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

В электронной базе сайта хранятся все статьи, опубликованные в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» с 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

№ 9

2024
Том 90

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 19.08.2024
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.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Петракова С. Ю., Тихова В. Д.** Определение селена в поли-
гетероатомных органических соединениях методом атомно-
эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой 5
- Марютина Т. А., Мусина Н. С., Романова Ю. Н.** Комплекс-
ный подход к определению идентичности загрязнения нефте-
продуктами сопряженных территорий 15
- Грудинский П. И., Юртаева А. А., Дюбанов В. Г.** Практика
определения железа методом окислительно-восстановительного
титрования в техногенных материалах с повышенным содержа-
нием меди на примере вельц-клинкера 24

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Филиппенко Н. Г., Фарзалиев Э. Ф.-О.** Исследование влия-
ния технологических зазоров на электрофизические параметры
нагреваемых полимерных материалов 32
- Миронович А. Ю., Костишин В. Г., Аль-Хафаджи Х. И.,
Савченко Е. С., Астахов В. А., Риль А. И.** Исследование маг-
нитных и структурных свойств ферритов $BaFe_{12-x}Cu_xO_{19}$, полу-
ченных методом гидротермального синтеза 39
- Шеховцева Е. В.** Исследование микротвердости для обеспе-
чения контактной выносливости конструкционных материалов 48

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Анализ спектров внешних воз-
действий, реакций на них и предельных состояний при нестацио-
нарных режимах нагружения 54
- Ерпалов А. В., Хорошевский К. А., Румянцева Е. А., Гадо-
лина И. В.** Метод оценки долговечности конструкций при стаци-
онарном и нестационарном случайных нагружениях с приме-
нением вариационной модовой декомпозиции 63
- Цветков Ю. Н., Горбаченко Е. О., Голицын В. А., Чебл-
ков А. Д.** Особенности изнашивания хромовых электролити-
ческих покрытий при кавитационном воздействии 75

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
Штросмайера, 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

№ 9 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.
Dagnostika 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 19.08.2024
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

- Petrakova S. Yu., Tikhova V. D.** Determination of selenium in polyheteroatomic organic compounds by microwave plasma atomic emission spectrometry 5
- Maryutina T. A., Musina N. S., Romanova Yu. N.** Integrated approach to determining the identity of the pollution of adjacent territories with oil products 15
- Grudinsky P. I., Yurtaeva A. A., Dyubanov V. G.** The experience of iron determination in technogenic materials with a high copper content by the redox titration method: case study of the waelz slag 24

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Filippenko N. G., Farzaliev E. F.** Study of the effect of technological clearances on electrophysical parameters of heated polymer materials 32
- Mironovich A. Yu., Kostishin V. G., Al-Khafaji H. I., Savchenko E. S., Astakhov V. A., Ril A. I.** Study of the magnetic and structural properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ferrites obtained by hydrothermal synthesis 39
- Shehovtseva E. V.** Study of the microhardness ensuring the contact endurance of structural materials 48

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Analysis of spectra of external impacts, reactions to them and limit states under the non-stationary modes of loading 54
- Erpalov A. V., Khoroshevskii K. A., Romyanceva E. A., Gadoлина I. V.** Method for assessing the durability of structures under stationary and non-stationary random loading using variational mode decomposition (VMD) 63
- Tsvetkov Yu. N., Gorbachenko E. O., Golitsyn V. A., Cheblovkov A. D.** Features of cavitation wear of chrome electrolytic coatings 75

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/10.26896/1028-6861-2024-90-9-5-14>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ**

© Светлана Юрьевна Петракова, Вера Дмитриевна Тихова*

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9; *e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru*Статья поступила 17 мая 2024 г. Поступила после доработки 20 июня 2024 г.
Принята к публикации 25 июня 2024 г.*

Разработана методика определения селена как макроэлемента синтетических полигетероатомных органических соединений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС). В качестве объектов анализа в основном служили различные производные селенадиазола. Найдены оптимальные условия пробоподготовки и атомно-эмиссионного определения селена. Для минерализации исследуемых веществ использовали сжигание в колбе, наполненной кислородом, с добавкой нитрата калия, который улучшает процесс горения и препятствует образованию сажи. В качестве поглотительного раствора для продуктов сжигания использовали 0,1 М соляную кислоту. Отмечено, что перед началом измерений необходимо провести продувку монохроматора и оптимизировать давление в распылителе атомно-эмиссионного спектрометра. В полученных условиях оценены метрологические характеристики методики — пределы обнаружения и количественного определения селена (0,2 и 0,6 мг/л соответственно), внутрилабораторная прецизионность и правильность. По разработанной методике проанализировали 11 синтетических органических соединений с содержанием селена от 12 до 51 %, при этом абсолютная погрешность анализа не превышала 0,3 %, что соответствует требованиям к органическому элементному анализу.

Ключевые слова: органический элементный анализ; определение; селен; атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой; метод Шенигера.

DETERMINATION OF SELENIUM IN POLYHETEROATOMIC ORGANIC COMPOUNDS BY MICROWAVE PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

© Svetlana Yu. Petrakova, Vera D. Tikhova*

N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, SB RAS, 9, Akademika Lavrentieva prosp., Novosibirsk, 630090, Russia; *e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru*Received May 17, 2024. Revised June 20, 2024. Accepted June 25, 2024.*

Currently, the problem of selenium determination in various objects attracts a large number of scientists. Interest in this area is attributed to the biological importance of selenium, since it is both an important nutrient and has a toxic effect on the body, depending on its amount and the properties of the compounds in which it is contained. Checking the purity of selenium-containing organic compounds (both determination of impurities and analysis of the basic composition), which is carried out by methods of elemental analysis, is an important task, however, in modern literature there is lack of information regarding this problem. The purpose of the presented study is to develop a method for the determination of selenium in the basic composition of synthetic polyheteroatomic organic compounds by microwave plasma atomic emission spectrometry. Various selenodiazole derivatives were mainly used for analysis. Optimal conditions for sample preparation and atomic emission determination of the selenium content were specified. To mineralize the substances under study, oxygen flask combustion was used with the addition of potassium nitrate, which improves combustion and prevents the formation of soot. Hydrochloric acid at a concentration of 0.1 M was used as an absorption solution. It is noted that before measurements it is necessary to purge the monochromator and optimize the pressure in the atomic emission spectrometer.

nebulizer and optimize pressure in the atomizer. In addition, the number of replicates and sampling time were increased to optimize selenium measurement. Under specified conditions, the metrological characteristics of the technique were determined: the detection limit and quantitation limit, intra-laboratory precision and accuracy. Selenium was determined in 11 synthetic organic compounds with selenium content ranged from 12 to 51%. The error of the analysis did not exceed 0.3%, which meets the requirements of organic elemental analysis.

Keywords: organic elemental analysis; selenium; determination; microwave plasma atomic emission spectrometry; Schöniger method.

Введение

В современной литературе встречается большое количество работ, посвященных определению селена в различных объектах, таких как природные и сточные воды [1 – 7], пищевые добавки и продукты [3, 4, 8 – 17], биологические образцы [18 – 22], металлургические материалы [23], что в первую очередь обусловлено биологической важностью селена, который в зависимости от его содержания и формы нахождения является токсичным для организма или жизненно необходимым микроэлементом. Для определения селена используют атомно-абсорбционную [3, 5, 8, 13, 18, 21] или атомно-эмиссионную спектрометрию [2, 9, 20, 23], масс-спектрометрию [1, 12, 17, 19, 22], спектрофотометрию [7, 11], рентгенофлуоресцентный анализ [4, 24], электрохимические методы [6, 10, 14, 16] и высокоэффективную жидкостную хроматографию [15].

Селенсодержащие органические соединения благодаря ряду полезных свойств находят широкое применение в химии, биомедицине и материаловедении [25 – 28], при этом требования к чистоте веществ, особенно в медицине, очень высоки, поэтому для определения в них макрокомпонентов и примесей используют комплекс аналитических методов, в том числе методы органического элементного анализа.

В настоящее время в литературе мало работ, посвященных определению селена в синтетических органических веществах, а большая их часть приходится на XX век. Например, в обзоре [29] рассмотрено большое количество работ 1950 – 1970-х годов. В то время для определения селена часто использовали гравиметрический метод с осаждением элементного селена, диоксида селена и селенида серебра, а также были широко распространены различные методики йодометрического титрования. Основными недостатками гравиметрического определения были трудоемкость и длительность процесса, а в случае йодометрического титрования — трудность визуального определения конечной точки титрования и возможность окисления йодида воздухом. Были также предложены методики, включающие разложение органических веществ в токе кислорода при 900 – 950 °С и дальнейшее йодометрическое определение селена с кулонометрической инди-

кацией конечной точки титрования [30, 31] или гравиметрическое определение [32]. Эти работы интересны тем, что авторы проводят одновременное определение таких элементов, как селен, углерод, водород, сера и фосфор. Разработанные методики имеют свои недостатки, например, определению могут мешать галогены, присутствующие в структуре органического соединения.

Из инструментальных методов анализа для определения селена в органических веществах часто используют спектрофотометрию [33, 34]. После разложения проб сжиганием в колбе, наполненной кислородом, проводят реакцию Se (IV) с *o*-диаминами с образованием пиазоселенола, который определяют экстракционно-спектрофотометрически. Известны методики определения селена в органических веществах методом ионной хроматографии [35]. Недостатком этих методик является необходимость перевода селена в единую аналитическую форму — Se (IV) путем длительного кипячения в соляной кислоте.

Цель данной работы — разработка методики определения селена как элемента основы в полигетероатомных органических соединениях методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой. Атомно-эмиссионная спектрометрия, в частности с микроволновой плазмой, имеет важное преимущество по сравнению с другими аналитическими методами, поскольку позволяет определять общее содержание селена независимо от того, в какой форме он находится, что существенно сокращает время анализа. Кроме того, использование азотной микроволновой плазмы делает эту методику экономически выгодной и доступной большинству аналитиков. Выбор данного метода для определения довольно высоких содержаний селена обусловлен массой используемых микронавесок и невысокой интенсивностью эмиссионных линий селена в микроволновой плазме.

Экспериментальная часть

Объектами анализа были селенсодержащие полигетероатомные органические соединения, синтезированные в лаборатории гетероциклических соединений Новосибирского института органической химии СО РАН по методикам, известным в литературе (рис. 1). Все вещества про-

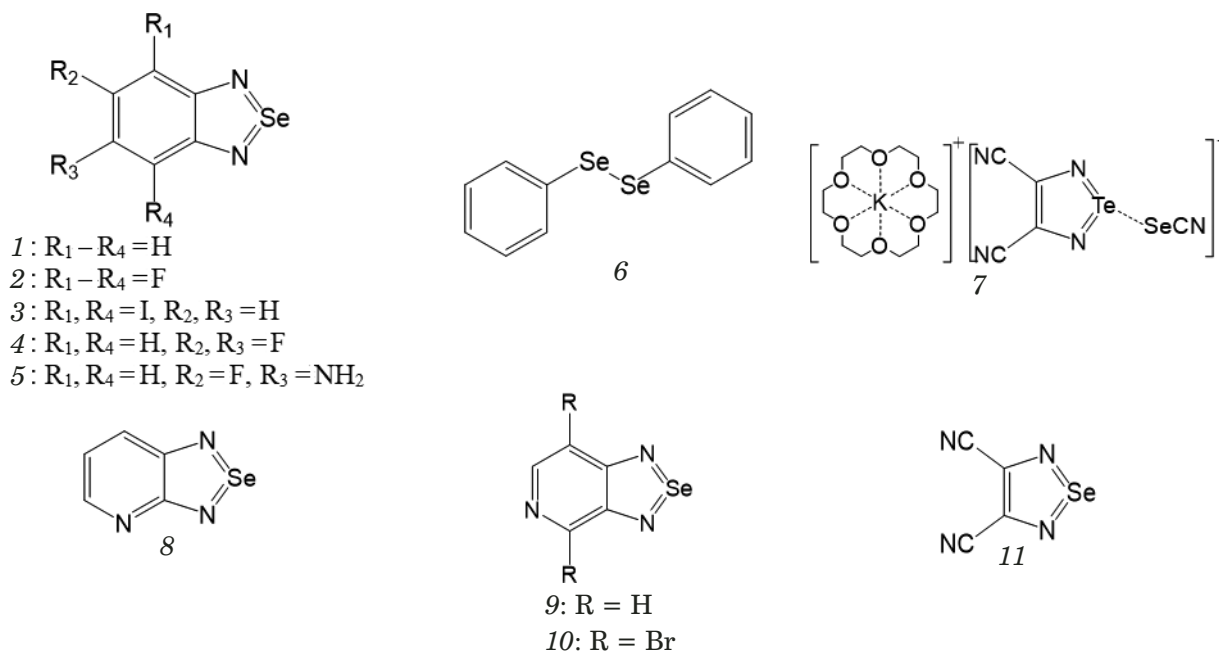


Рис. 1. Исследуемые органические соединения с различным содержанием селена (%): 1 — 43,1; 2 — 31,0; 3 — 18,2; 4 — 36,1; 5 — 36,5; 6 — 50,6; 7 — 12,3; 8 — 42,9; 9 — 42,9; 10 — 23,1; 11 — 43,1

Fig. 1. Organic compounds with different selenium content (%): 1 — 43.1; 2 — 31.0; 3 — 18.2; 4 — 36.1; 5 — 36.5; 6 — 50.6; 7 — 12.3; 8 — 42.9; 9 — 42.9; 10 — 23.1; 11 — 43.1

верены методами ЯМР, ХМС, а также элементным CHN-анализом, их чистота по данным ХМС составляет более 95 %.

Разложение исследуемых веществ проводили сжиганием в колбе, наполненной кислородом (метод Шенигера). Навески образцов (3–4 мг) взвешивали на микроаналитических весах Sartorius CP225D и заворачивали в квадратик тонкого полиэтилена марки Н и беззольного фильтра «синяя лента» с отрезком, пропитанного 2 %-ным раствором нитрата калия (чда). Фильтр с навеской зажимали в конце платиновой проволоки, свернутой зигзагом и впаянной в стеклянную пробку, поджигали отрезок и вставляли пробку в колбу объемом 500 мл, предварительно наполненную газообразным кислородом из баллона (ГОСТ 5583–78) и содержащую поглотительный раствор — 10 мл 0,1 М соляной кислоты, которую готовили из стандарт-титра (ТУ 2642-001-33813273–97). По завершении сжигания колбу встряхивали и оставляли в холодильнике на 30 мин для полного поглощения продуктов сгорания. После этого колбы открывали, омывали пробку, платиновый держатель и стенки колбы бидистиллированной водой. Полученные растворы упаривали на нагревательной плитке с закрытой спиралью до объема ~5 мл, остужали, добавляли соляную кислоту (осч) (ГОСТ 14261–77) для создания необходимой концентрации, затем раствор количественно переносили в мерные колбы на 100 мл и доводили его объем до метки бидистиллированной водой.

В эксперименте по оценке правильности к навескам образцов добавляли селенат натрия безводный (CAS 13410-01-0) и проводили пробоподготовку, как описано выше.

Для определения селена использовали атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologies, Австралия) при следующих оптимизированных значениях параметров: длина волны — 196,026 нм, время чтения — 5 с, число повторов — 5, скорость насоса — 15 мин⁻¹, время забора пробы — 20 с, время стабилизации плазмы — 15 с, количество пикселей — 3. Перед началом измерений необходимо дождаться завершения продувки монохроматора, а также провести оптимизацию давления в распылителе.

Раствор пробы при помощи перистальтического насоса вводили в распылитель OneNeb 10/0309 распылительной камеры Agilent Technologies C23205, и в виде аэрозоля раствор поступал в азотную плазму. Для поджига плазмы использовали высокочистый аргон. Эмиссионное излучение проходило через самонастраивающийся монохроматор Черни-Тернера с фокусным расстоянием 600 нм и попадало на CCD-детектор размером 532 × 128 пикселей с квантовой эффективностью >90 %, охлаждаемый до 0 °С с помощью элемента Пельтье. Обработку эмиссионных спектров проводили с использованием программного обеспечения спектрометра MP Expert (версия 1.5.1.6821).

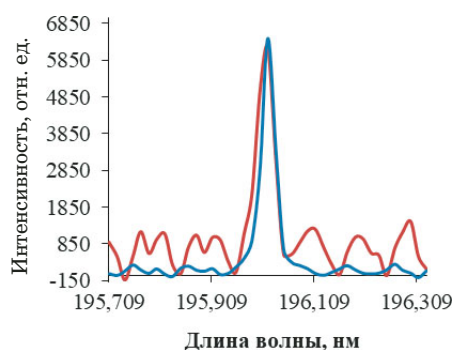


Рис. 2. Спектры Se до (красный) и после (синий) продувки монохроматора ($C = 25$ мг/л)

Fig. 2. Spectra of selenium before (red) and after (blue) purging the monochromator ($C = 25$ mg/liter)

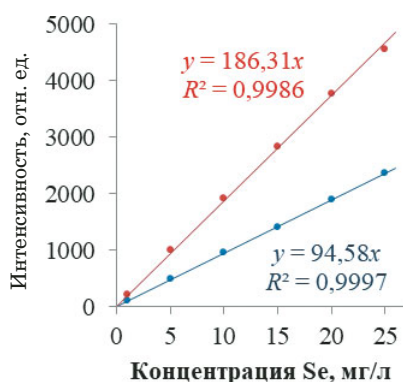


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения Se без оптимизации (синий) и с оптимизацией (красный) давления в распылителе

Fig. 3. Calibration curves for the selenium determination with (red) and without pressure optimization (blue) in the nebulizer

Для построения градуировочных графиков использовали растворы сравнения с концентрацией Se 1 – 25 мг/л, приготовленные из государственного стандартного образца селенит-иона (ГСО 7340–96) путем последовательного разбавления. Градуировку проводили непосредственно перед каждой серией определений.

Обсуждение результатов

Оптимизация условий определения селена методом МП-АЭС. Программное обеспечение прибора позволяет использовать для определения селена три эмиссионные линии с длинами волн 196,026, 203,985 и 206,279 нм. Линию 196,026 нм как наиболее интенсивную использовали в данной работе. На данную аналитическую линию накладываются линии железа и германия, и хотя их интенсивность на 1 – 2 порядка величины ниже, присутствие высоких содержаний этих элементов в пробах может повлиять на определение селена. Поскольку объекты анализа, используемые в данной работе, не со-

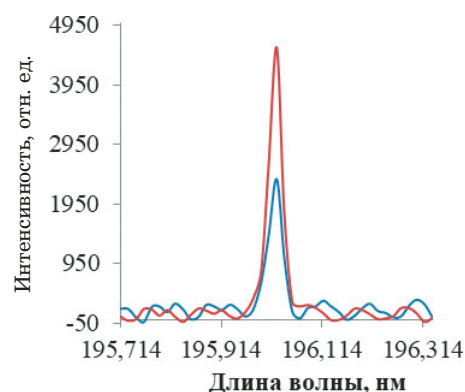


Рис. 4. Спектры Se без оптимизации (синий) и с оптимизацией (красный) давления в распылителе ($C = 25$ мг/л)

Fig. 4. Se spectra with (red) and without pressure optimization (blue) in the nebulizer ($C = 25$ mg/liter)

держат железо и германий, никаких спектральных наложений не наблюдается.

Была проведена оптимизация рабочих параметров спектрометра. Для этого измеряли интенсивность аналитической линии селена в растворе сравнения с концентрацией 25 мг/л, последовательно меняя каждый из параметров и сравнивая эмиссионные спектры. Оптимальными считали значения параметров, при которых соотношение сигнал/шум было максимальным.

На качество получаемых спектров, а следовательно, и на чувствительность определения селена влияют и такие параметры, как продувка монохроматора воздухом и давление в распылителе. Продувка монохроматора проводится прибором автоматически в течение трех часов с момента включения. Это необходимо, поскольку молекулы воды и частицы пыли, попадающие в монохроматор из лабораторной среды, могут создавать дополнительные шумы в спектре. В случае селена, эмиссионные линии которого имеют невысокую интенсивность, падение чувствительности может быть значительным. На рис. 2 представлены спектры раствора сравнения с концентрацией Se 25 мг/л. Полная продувка монохроматора способствует получению спектров с большим соотношением сигнал/шум, что в значительной мере влияет на получаемые результаты. Программное обеспечение спектрометра Agilent 4100 MP-AES позволяет также оптимизировать давление в распылителе для определения конкретного элемента в диапазоне от 80 до 240 кПа. По умолчанию при определении селена давление составляет 100 кПа. Оптимизация давления в распылителе приводит к значительному улучшению коэффициентов чувствительности и повышению интенсивности сигнала Se (рис. 3, 4), поэтому ее необходимо проводить перед каждой серией измерений. Как правило, оптимальным для

определения селена является давление 180 – 240 кПа.

Выбор условий пробоподготовки. Разложение в колбе, наполненной кислородом (метод Шенигера) — простой и быстрый способ разложения органических соединений, распространенный в элементном анализе. Его применяют для определения галогенов, халькогенов, фосфора и т.д. Он не требует сложного оборудования и большого количества реактивов, что снижает вероятность загрязнения пробы, и потому используется во многих работах [33 – 35]. Возможные потери летучих соединений селена, образующихся при сжигании органического вещества, можно предотвратить переворачиванием колбы при сжигании или предварительным омыванием ее пробки и горла бидистиллированной водой, которая при закрывании колбы на стадии сжигания создает дополнительное уплотнение и не позволяет летучим соединениям покидать колбу. Выбор поглотительного раствора зависит от определяемого элемента. Так, при определении халькогенов в качестве поглотительных растворов часто используют воду, растворы кислот и перекись водорода.

Поглотительный раствор для продуктов сгорания органического вещества предварительно вносят в колбу для сжигания. Его выбирают таким образом, чтобы максимально приблизить состав растворов после разложения к растворам сравнения, которые были приготовлены из ГСО селенит-ионов. Использование перекиси водорода в качестве поглотительного раствора приводит к тому, что в конечном растворе селен присутствует в основном в виде селенат-иона. При использовании воды образуется смесь селенит- и селенат-ионов, а в случае кислот — преимущественно селенит-ионы, поэтому поглотительный раствор, используемый в данной работе, представлял собой 10 мл 0,1 М HCl. Кроме этого, кислота в составе раствора препятствует выпадению селена в элементном виде и увеличивает срок хранения растворов, поэтому пробы после разложения и растворы сравнения были подкислены соляной кислотой.

Часто при разложении по методу Шенигера используют различные добавки, препятствующие сажеобразованию. В данной работе для улучшения сжигания фильтры, в которые заворачивали навеску вещества, пропитывали насыщенным раствором нитрата калия.

Влияние соотношения кислотности проб и растворов сравнения на результаты анализа. На первоначальном этапе исследований концентрация соляной кислоты в растворах сравнения и пробах составляла 1 моль/л для увеличения стабильности плазмы и сроков хранения растворов. В этом случае при определении процентного со-

держания селена в исследуемых веществах было обнаружено значительное занижение получаемых результатов, когда абсолютная погрешность анализа составляла 1 % и более. Предположительно эта проблема связана с более сложным составом растворов проб. При сжигании органического вещества и поглощении продуктов раствором в пробе присутствуют гидрокарбонаты, карбонаты, селенит- и селенат-ионы, а также ионы, образующиеся из гетероэлементов, присутствующих в пробе — галогениды, нитраты, ионы калия и т.д. Когда раствор попадает в плазму, ее энергия расходуется на ионизацию, атомизацию и возбуждение всех веществ в растворе, а не только определяемого элемента. Соответственно, для ионизации, атомизации и возбуждения селена в пробе остается меньшее количество энергии, чем для аналогичных процессов при анализе растворов сравнения более простого состава. При этом интенсивность аналитического сигнала также будет ниже, что и приводит к занижению получаемых результатов.

Решением данной проблемы может стать градуировка по стандартному органическому веществу, приготовленному тем же способом, что и растворы проб. Однако стандартное органическое вещество должно соответствовать ряду требований: оно должно быть чистым, охарактеризованным всеми доступными способами и самое главное — иметь аттестованное значение содержания селена. В нашем распоряжении такого вещества не было. Кроме того, такой способ градуировки существенно удлиняет и усложняет анализ, поэтому, безусловно, использование ГСО является предпочтительным. Для того, чтобы уравновесить влияние полученных после сжигания растворов на плазму, нужно уменьшить концентрацию кислоты в пробах, оставив состав растворов сравнения неизменным, поскольку экспериментально неоднократно было замечено, что соляная кислота тоже снижает аналитический сигнал.

Для нахождения оптимального соотношения кислотности в пробах и растворах сравнения анализировали растворы бензоселенадиазола (соединение 1) с концентрацией в них HCl 0,01, 0,33, 0,65 и 1 моль/л. Концентрация соляной кислоты в растворах сравнения при этом оставалась постоянной и составляла 1 моль/л. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Приемлемыми считались результаты определения селена (в %), абсолютная погрешность которых не превышала 0,3 %, что соответствует требованиям, обычно предъявляемым к данным элементного анализа, согласно которым абсолютная погрешность не должна превышать 0,3 – 0,5 % [36]. Исходя из данных, представленных на рис. 5, в интервал допустимых значений

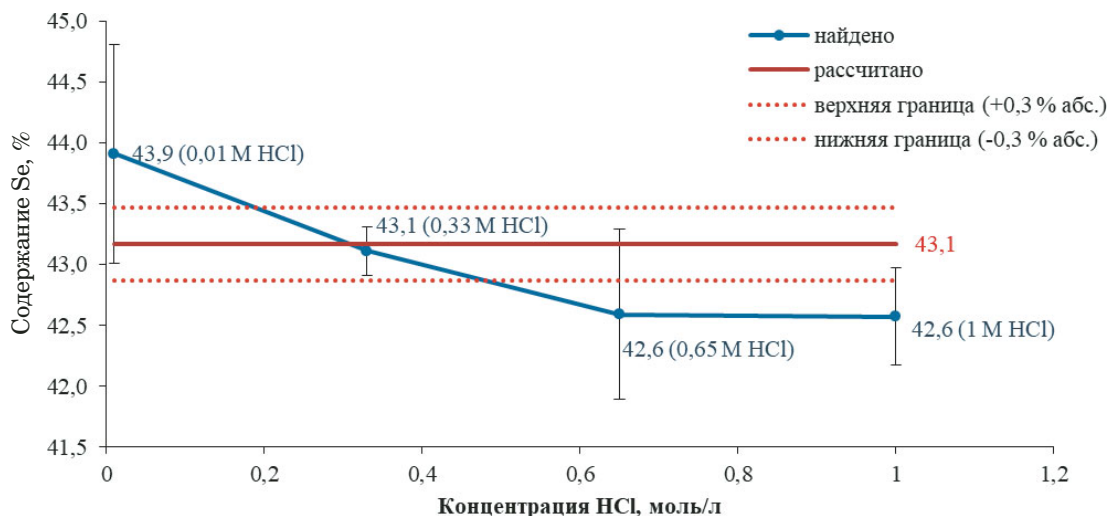


Рис. 5. Результаты определения Se в растворах бензоселенадиазола различной кислотности

Fig. 5. Results of Se determination in benzoselenodiazole solutions of different acidity

(%Se_{рассчитано} ± 0,3 % абс.) попадает только результат, полученный при концентрации соляной кислоты в пробе 0,33 моль/л, т.е. оптимальным является соотношение кислотности проб и растворов сравнения 1:3.

Анализ селенсодержащих органических соединений и оценка метрологических характеристик разработанной методики. По разработанной методике определяли селен в ряде органических соединений (таблица). За результат принимали процентное содержание селена по массе, рассчитанное по формуле:

$$\%Se = CV/m \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где C — концентрация селена в анализируемой пробе, мг/л; V — объем анализируемого раствора, л; m — масса навески, мг. Абсолютная погрешность не превышает 0,3 %, что удовлетворяет требованиям к элементному органическому анализу.

Были оценены такие метрологические характеристики методики, как предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО), внутрилабораторная прецизионность и правильность. ПО и ПКО определяли по формулам:

$$ПО = 3s/k, \quad (2)$$

$$ПКО = 10s/k, \quad (3)$$

где s — среднее квадратическое отклонение контрольного опыта; k — угол наклона градуировочной зависимости. Рассчитанные значения ПО и ПКО селена составили 0,2 и 0,6 мг/л соответственно. С учетом данного ПКО и максимально возможной навески для сжигания (4 мг) рассчи-

тано минимально определяемое данным методом содержание селена в органическом веществе — 1,5 %.

Внутрилабораторную прецизионность оценивали в условиях воспроизводимости как среднеквадратическое отклонение 3 – 6 результатов определения селена в органических веществах с диапазоном содержаний 12 – 51 %. Значения среднеквадратического отклонения составили 0,085 – 0,390 (см. таблицу).

Правильность анализа проверяли методом добавок. В качестве добавки использовали точно известное количество селената натрия, которое добавляли к навеске исследуемого образца перед сжиганием. Масса селена в добавке составляла 30 – 50 % от массы селена в образце. При добавлении 0,41 мг Se среднее найденное значение массы составило $0,40 \pm 0,01$ мг ($n = 4$; $P = 0,95$) при значении относительного стандартного отклонения 2,8 %.

Заключение

Разработана методика определения селена в синтетических полигетероатомных органических соединениях методом МП-АЭС после сжигания в колбе, наполненной кислородом. Найденны оптимальные условия пробоподготовки объектов анализа и условия измерений с использованием атомно-эмиссионного спектрометра. Оптимальное соотношение кислотности солянокислых растворов проб и растворов сравнения составляло 1:3. Определено процентное содержание селена в 11 органических соединениях с абсолютной погрешностью анализа, не превышающей 0,3 %. Минимальное определяемое содержание селена, рассчитанное исходя из максимально возможной навески вещества и значения ПКО, составило

Результаты определения селена в органических веществах ($n = 3 - 6$; $P = 0,95$)

Results of selenium determination in organic compounds ($n = 3 - 6$; $P = 0.95$)

Органическое соединение	%Se _{рассчитано} , %	<i>m</i> , мг	<i>C</i> , мг/л	%Se _{найдено} , %	%Se $\pm \Delta$, %	<i>S</i>	$ \Delta_{абс} $, %
1	43,1	3,510	15,10	43,01	43,15 $\pm$ 0,09	0,086	0,05
		3,740	16,14	43,16			
		4,010	17,31	43,15			
		3,563	15,38	43,17			
		3,942	17,06	43,28			
		3,001	12,95	43,15			
2	31,0	2,690	8,46	31,45	31,1 $\pm$ 0,6	0,390	0,1
		2,690	8,39	31,19			
		2,770	8,47	30,56			
		3,060	9,58	31,29			
3	18,2	4,470	8,19	18,32	18,2 $\pm$ 0,3	0,171	0
		2,940	5,28	17,94			
		3,940	7,14	18,12			
		3,680	6,73	18,27			
4	36,1	2,760	9,93	35,96	35,9 $\pm$ 0,3	0,177	0,2
		3,740	13,52	36,15			
		2,055	7,38	35,91			
		2,718	9,71	35,72			
5	36,5	3,320	12,16	36,63	36,7 $\pm$ 0,2	0,085	0,2
		3,661	13,40	36,60			
		3,292	12,10	36,76			
6	50,6	2,920	14,67	50,22	50,4 $\pm$ 0,4	0,144	0,2
		3,510	17,73	50,50			
		3,130	15,78	50,42			
7	12,3	3,755	4,69	12,49	12,3 $\pm$ 0,3	0,191	0
		3,655	4,55	12,45			
		3,164	3,89	12,29			
		3,023	3,65	12,07			
8	42,9	3,350	14,46	43,15	43,2 $\pm$ 0,4	0,228	0,3
		4,340	18,65	42,97			
		4,410	19,19	43,50			
		3,930	16,94	43,09			
9	42,9	3,230	13,93	43,11	42,90 $\pm$ 0,18	0,143	0
		3,057	13,15	43,00			
		3,268	13,98	42,78			
		2,588	11,07	42,76			
		3,122	13,38	42,86			
10	23,1	3,503	8,02	22,89	22,92 $\pm$ 0,17	0,104	0,18
		3,681	8,40	22,81			
		3,274	7,55	23,06			
		3,264	7,49	22,93			
11	43,1	2,130	9,19	43,15	43,18 $\pm$ 0,15	0,121	0,08
		2,460	10,59	43,05			
		2,437	10,56	43,33			
		2,533	10,91	43,09			
		2,201	9,53	43,28			

1,5 %. Правильность анализа подтверждена методом добавок.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН за предоставление органических веществ, используемых в данной работе, а также за консультативную помощь при выполнении исследования.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Song J., Zheng R., Yang R., et al. Species selective concentration and determination of nano-selenium and inorganic selenium species in environmental waters by micropore membrane filtration and ICP-MS / *Anal. Bioanal. Chem.* 2024. Vol. 416. N 13. P. 3271 – 3280. DOI: 10.1007/s00216-024-05278-w
2. Михеев И. В., Карпухина Е. А., Усольцева Л. О. и др. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с микро-волновой плазмой и генерацией гидридов для определения мышьяка и селена в минеральной воде / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 6. С. 5 – 9.
3. Altunay N., Elik A., Katin K. Optimization of vortex-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction by experimental design prior to hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of selenium species in food, beverage and water samples / *J. Food Compos. Anal.* 2021. Vol. 99. 103871. DOI: 10.1016/j.jfca.2021.103871
4. Musielak M., Musielak E., Sitko R. Ultrasensitive determination of selenium in food samples and its speciation in water and beverages using thiosemicarbazide-incorporated graphene and total-reflection X-ray fluorescence spectrometry / *Food Chem.* 2024. Vol. 439. 138156. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.138156
5. Atasoy M., Yildiz D., Kula İ. Determination and speciation of selenium in water samples collected from Muğla (Turkey) province by hydride generation atomic absorption spectrometry / *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99. N 7. 100511. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100511
6. Wei H., Pan D., Cui Y., et al. Anodic stripping determination of selenium in seawater using an electrode modified with gold nanodendrites/perforated reduced graphene oxide / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. Vol. 15. N 2. P. 1669 – 1680. DOI: 10.20964/2020.02.51
7. Agrawal K., Patel K. S., Shrivastava K. Development of surfactant assisted spectrophotometric method for determination of selenium in waste water samples / *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161. N 2 – 3. P. 1245 – 1249. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.082
8. Palatnik J., Londonio A., Morzán E., et al. Sensitive method for total selenium determination in garlic and nuts by UV-photochemical vapor generation coupled to atomic absorption spectrometry using mild conditions / *J. Food Compos. Anal.* 2024. Vol. 125. 105765. DOI: 10.1016/j.jfca.2023.105765
9. Tyburska A., Jankowski K. Determination of selenium in dietary supplements by optical emission spectrometry after alkaline dissolution and subsequent headspace solid phase microextraction / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2013. Vol. 74. P. 268 – 272. DOI: 10.1016/j.jpba.2012.11.011
10. Švarc-Gajić J., Stojanović Z. Selenium determination in biscuits and pasta: Development of chronopotentiometric stripping determination by using a sulphide as an internal standard / *Talanta*. 2013. Vol. 115. P. 474 – 481. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.06.005
11. Shishov A., Krekhova F., Bulatov A. Deep eutectic solvent based on thymol and menthol for microextraction and sensitive UV-Vis determination of total selenium in eggs and chicken tissue / *J. Food Compos. Anal.* 2024. Vol. 126. 105875. DOI: 10.1016/j.jfca.2023.105875
12. Botella M. B., Oviedo M. N., Pacheco P., Wuilloud R. G. Highly efficient natural deep eutectic solvent-based liquid-liquid microextraction and inductively coupled plasma mass spectrometry for selective determination of inorganic selenium species in nut samples / *Spectrochim. Acta, Part B*. 2024. Vol. 211. 106832. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106832
13. Atasoy M., Kula İ. Speciation and determination of inorganic selenium species in certain fish and food samples by gold-coated W-coil atom trap hydride generation atomic absorption spectrometry / *Food Chem.* 2022. Vol. 369. 130938. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130938
14. Martins F. C. O. L., De Souza D. Ultrasensitive determination of selenium in foodstuffs and beverages using an electroanalytical approach / *Microchem. J.* 2021. Vol. 164. 105996. DOI: 10.1016/j.microc.2021.105996
15. He X., Huangfu K., Zhao J., et al. An efficient and low-cost method for the determination of selenium in selenium-enriched tea by high-performance liquid chromatography coupled with 3,3'-Diaminobenzidine derivatization / *Talanta*. 2024. Vol. 268. N 1. 125335. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125335
16. Антонова С. Г., Елесова Е. Е., Носкова Г. Н., Драчева Л. В. Содержание и определение селена в пищевых продуктах / *Пищевая промышленность*. 2009. № 2. С. 8 – 10.
17. Schmitz C., Grambusch I. M., Neutzing Lehn D., et al. A systematic review and meta-analysis of validated analytical techniques for the determination of total selenium in foods and beverages / *Food Chem.* 2023. Vol. 429. 136974. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136974
18. Gómez-Nieto B., Gismera M. J., Sevilla M. T., Procopio R. J. Direct solid sampling of biological species for the rapid determination of selenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2022. Vol. 1202. 339637. DOI: 10.1016/j.aca.2022.339637
19. Hildebrand J., Greiner A., Drexler H., Göen T. Determination of eleven small selenium species in human urine by chromatographic-coupled ICP-MS methods / *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2020. Vol. 61. 126519. DOI: 10.1016/j.jtemb.2020.126519
20. Sihlahla M., Mputa A., Sojka M., et al. Determination of selenium in cereal and biofortified samples by ICP-OES using an alcohol-based deep eutectic solvent in digestion procedure / *Adv. Sample Prep.* 2023. Vol. 8. 100092. DOI: 10.1016/j.sampre.2023.100092
21. Ермаков В. В., Тютиков С. Ф., Хушвахтова С. Д. и др. Особенности количественного определения селена в биоматериалах / *Вест. Тюменского гос. ун-та*. 2010. № 3. С. 206 – 214.
22. Wiesenhofer T., Francesconi K. A., Kuehnelt D. A time-efficient flow injection/ICPMS method for the direct determination of total selenium in human urine / *Microchem. J.* 2017. Vol. 130. P. 310 – 315. DOI: 10.1016/j.jtemb.2020.126519
23. Белозерова А. А., Майорова А. В., Бардина М. Н. Изучение матричных помех при ИСП-АЭС определении селена и теллура в металлургических материалах / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89. № 5. С. 19 – 27. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-19-27
24. Филатова Д. Г., Архипенко А. А., Статкус М. А. и др. Сорбция As(III) и Se(IV) из водных растворов для определения методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 8. С. 19 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-8-19-22
25. Chulanova E. A., Radiush E. A., Shundrina I. K., et al. Lewis ambiphilicity of 1,2,5-chalcogenadiazoles for crystal engineering: Complexes with crown ethers / *Cryst. Growth Des.*

2020. Vol. 20. N 9. P. 5868 – 5879.
DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00536
26. **Baldissera M. D., Souza C. F., da Silva A. S., et al.** Diphenyl diselenide dietary supplementation alleviates behavior impairment and brain damage in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) exposed to methylmercury chloride / *Comp. Biochem. Physiol., Part C*. 2020. Vol. 229. 108674.
DOI: 10.1016/j.cbpc.2019.108674
 27. **Mitra R., Sridevi V. S., Somasundaram K., Samuelson A. G.** Photophysical and Biological Studies with Organometallic Ruthenium Complexes of Selenodiazole Ligands / *Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A*. 2016. Vol. 86. N 4. P. 511 – 520.
DOI: 10.1007/s40010-016-0292-y
 28. **Rakitin O. A., Zibarev A. V.** Synthesis and Applications of 5-Membered Chalcogen-Nitrogen π -Heterocycles with Three Heteroatoms / *Asian J. Org. Chem.* 2018. Vol. 7. N 12. P. 2397 – 2416. DOI: 10.1002/ajoc.201800536
 29. **Masson M. R.** Determination of Selenium and Tellurium in Organic Compounds and Organic Materials-A Review / *Microchim. Acta*. 1976. Vol. 1. P. 419 – 439. DOI: 10.1007/bf01218274
 30. **Анисимова Г. Ф., Климова В. А.** Определение селена в органических веществах / *Журн. аналит. химии*. 1977. Т. 32. № 1. С. 119 – 122.
 31. **Анисимова Г. Ф., Климова В. А.** Кулонометрические методы одновременного микроопределения углерода, водорода и селена или углерода, селена и серы в органических соединениях / *Журн. аналит. химии*. 1982. Т. 37. № 6. С. 1100 – 1103.
 32. **Алексеева Н. Н., Лелюх М. И., Арестова Г. С., Ширинкина Н. В.** Одновременное определение углерода, водорода, селена и фосфора в соединениях, содержащих селенофосфорильную группу / *Журн. аналит. химии*. 1991. Т. 46. № 10. С. 2096 – 2098.
 33. **Фадеева В. П., Панин Д. О., Никуличева О. Н., Тихова В. Д.** Экстракционно-спектрофотометрическое определение селена в селенорганических соединениях ароматическими *o*-диаминами / *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 5. С. 481 – 486. DOI: 10.7868/S0044450214030037
 34. **Солдатова Ю. А., Недведцкая Г. Б.** Спектрофотометрическое определение селена в органических препаратах / *Результаты научных исследований: сб. статей Международной научно-практической конференции*. Ч. 2. — Екатеринбург, 2015. С. 21 – 23.
 35. **Isozmu A., Kudou S., Nagashima H., Okutani T.** Determination of selenium in organic selenium compounds by ion chromatography / *Bunseki Kagaku*. 1999. Vol. 48. N 5. P. 491 – 497. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.48.491
 36. **Kuveke R. E. H., Barwise L., Van Ingen Y., et al.** An International Study Evaluating Elemental Analysis / *ACS Cent. Sci.* 2022. Vol. 8. N 7. P. 855 – 863. DOI: 10.1021/acscentsci.2c00325
 - Chem. 2024. Vol. 439. 138156.
DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.138156
 5. **Atasoy M., Yildiz D., Kula İ.** Determination and speciation of selenium in water samples collected from Muğla (Turkey) province by hydride generation atomic absorption spectrometry / *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99. N 7. 100511.
DOI: 10.1016/j.jics.2022.100511
 6. **Wei H., Pan D., Cui Y., et al.** Anodic stripping determination of selenium in seawater using an electrode modified with gold nanodendrites/perforated reduced graphene oxide / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. Vol. 15. N 2. P. 1669 – 1680.
DOI: 10.20964/2020.02.51
 7. **Agrawal K., Patel K. S., Shrivastava K.** Development of surfactant assisted spectrophotometric method for determination of selenium in waste water samples / *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161. N 2 – 3. P. 1245 – 1249.
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.082
 8. **Palatnik J., Londonio A., Morzán E., et al.** Sensitive method for total selenium determination in garlic and nuts by UV-photochemical vapor generation coupled to atomic absorption spectrometry using mild conditions / *J. Food Compos. Anal.* 2024. Vol. 125. 105765. DOI: 10.1016/j.jfca.2023.105765
 9. **Tyburska A., Jankowski K.** Determination of selenium in dietary supplements by optical emission spectrometry after alkaline dissolution and subsequent headspace solid phase microextraction / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2013. Vol. 74. P. 268 – 272.
DOI: 10.1016/j.jpba.2012.11.011
 10. **Švarc-Gajić J., Stojanović Z.** Selenium determination in biscuits and pasta: Development of chronopotentiometric stripping determination by using a sulphide as an internal standard / *Talanta*. 2013. Vol. 115. P. 474 – 481.
DOI: 10.1016/j.talanta.2013.06.005
 11. **Shishov A., Krekhova F., Bulatov A.** Deep eutectic solvent based on thymol and menthol for microextraction and sensitive UV-Vis determination of total selenium in eggs and chicken tissue / *J. Food Compos. Anal.* 2024. Vol. 126. 105875.
DOI: 10.1016/j.jfca.2023.105875
 12. **Botella M. B., Oviedo M. N., Pacheco P., Wuilloud R. G.** Highly efficient natural deep eutectic solvent-based liquid-liquid microextraction and inductively coupled plasma mass spectrometry for selective determination of inorganic selenium species in nut samples / *Spectrochim. Acta, Part B*. 2024. Vol. 211. 106832. DOI: 10.1016/j.sab.2023.106832
 13. **Atasoy M., Kula İ.** Speciation and determination of inorganic selenium species in certain fish and food samples by gold-coated W-coil atom trap hydride generation atomic absorption spectrometry / *Food Chem.* 2022. Vol. 369. 130938.
DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130938
 14. **Martins F. C. O. L., De Souza D.** Ultrasensitive determination of selenium in foodstuffs and beverages using an electroanalytical approach / *Microchem. J.* 2021. Vol. 164. 105996.
DOI: 10.1016/j.microc.2021.105996
 15. **He X., Huangfu K., Zhao J., et al.** An efficient and low-cost method for the determination of selenium in selenium-enriched tea by high-performance liquid chromatography coupled with 3,3'-Diaminobenzidine derivatization / *Talanta*. 2024. Vol. 268. N 1. 125335. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.125335
 16. **Antonova S. G., Elesova E. E., Noskova G. N., Dracheva L. V.** Content and determination of selenium in food products / *Pishch. Prom.* 2009. N 2. P. 8 – 10 [in Russian].
 17. **Schmitz C., Grambusch I. M., Neutzing Lehn D., et al.** A systematic review and meta-analysis of validated analytical techniques for the determination of total selenium in foods and beverages / *Food Chem.* 2023. Vol. 429. 136974.
DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.136974
 18. **Gómez-Nieto B., Gismera M. J., Sevilla M. T., Procopio R. J.** Direct solid sampling of biological species for the rapid determination of selenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2022. Vol. 1202. 339637.
DOI: 10.1016/j.aca.2022.339637
 19. **Hildebrand J., Greiner A., Drexler H., Göen T.** Determination of eleven small selenium species in human urine by chro-

REFERENCES

- matographic-coupled ICP-MS methods / J. Trace Elem. Med. Biol. 2020. Vol. 61. 126519. DOI: 10.1016/j.jtemb.2020.126519
20. **Sihlahla M., Mpupa A., Sojka M., et al.** Determination of selenium in cereal and biofortified samples by ICP-OES using an alcohol-based deep eutectic solvent in digestion procedure / Adv. Sample Prep. 2023. Vol. 8. 100092. DOI: 10.1016/j.sampre.2023.100092
21. **Ermakov V. V., Tyutikov S. F., Khushvakhtova S. D., et al.** Features of the quantitative determination of selenium in biomaterials / Vestn. Tumen. Gos. Univ. 2010. N 3. P. 206 – 214 [in Russian].
22. **Wiesenhofer T., Francesconi K. A., Kuehnelt D.** A time-efficient flow injection/ICPMS method for the direct determination of total selenium in human urine / Microchem. J. 2017. Vol. 130. P. 310 – 315. DOI: 10.1016/j.jtemb.2020.126519
23. **Belozeroва A. A., Mayorova A. V., Bardina M. N.** Study of matrix interference in the ICP-AES determination of selenium and tellurium in metallurgical materials / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 5. P. 19 – 27 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-19-27
24. **Filatova D. G., Arkhipenko A. A., Statkus M. A., et al.** Sorption of As(III) and Se(IV) from aqueous solutions for determination by X-ray fluorescence analysis with total external reflection / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 8. P. 19 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-8-19-22
25. **Chulanova E. A., Radiush E. A., Shundrina I. K., et al.** Lewis ambiphilicity of 1,2,5-chalcogenadiazoles for crystal engineering: Complexes with crown ethers / Cryst. Growth Des. 2020. Vol. 20. N 9. P. 5868 – 5879. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00536
26. **Baldissera M. D., Souza C. F., da Silva A. S., et al.** Diphenyl diselenide dietary supplementation alleviates behavior impairment and brain damage in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) exposed to methylmercury chloride / Comp. Biochem. Physiol., Part C. 2020. Vol. 229. 108674. DOI: 10.1016/j.cbpc.2019.108674
27. **Mitra R., Sridevi V. S., Somasundaram K., Samuelson A. G.** Photophysical and Biological Studies with Organometallic Ruthenium Complexes of Selenodiazole Ligands / Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A. 2016. Vol. 86. N 4. P. 511 – 520. DOI: 10.1007/s40010-016-0292-y
28. **Rakitin O. A., Zibarev A. V.** Synthesis and Applications of 5-Membered Chalcogen-Nitrogen π -Heterocycles with Three Heteroatoms / Asian J. Org. Chem. 2018. Vol. 7. N 12. P. 2397 – 2416. DOI: 10.1002/ajoc.201800536
29. **Masson M. R.** Determination of Selenium and Tellurium in Organic Compounds and Organic Materials-A Review / Microchim. Acta. 1976. Vol. 1. P. 419 – 439. DOI: 10.1007/bf01218274
30. **Anisimova G. F., Klimova V. A.** Determination of selenium in organic substances / Zh. Anal. Khimii. 1977. Vol. 32. N 1. P. 119 – 122 [in Russian].
31. **Anisimova G. F., Klimova V. A.** Coulometric methods for simultaneous microdetermination of carbon, hydrogen and selenium or carbon, selenium and sulfur in organic compounds / Zh. Anal. Khimii. 1982. Vol. 37. N 6. P. 1100 – 1103 [in Russian].
32. **Alekseeva N. N., Lelyukh M. I., Arestova G. S., Shirinkina N. V.** Simultaneous determination of carbon, hydrogen, selenium and phosphorus in compounds containing a selenophosphoryl group / Zh. Anal. Khimii. 1991. Vol. 46. N 10. P. 2096 – 2098 [in Russian]
33. **Fadeeva V. P., Panin D. O., Nikulicheva O. N., Tikhoval V. D.** Extraction-spectrophotometric determination of selenium in organoselenium compounds with aromatic *o*-diamines / Zh. Anal. Khimii. 2014. Vol. 69. N 5. P. 432 – 437. DOI: 10.1134/S1061934814030034
34. **Soldatova Yu. A., Nedvedtskaya G. B.** Spectrophotometric determination of selenium in organic preparations / Results of Scientific Research: Proc. of the International Scientific and Practical Conference. Part 2. — Yekaterinburg, 2015. P. 21 – 23 [in Russian].
35. **Isozmu A., Kudou S., Nagashima H., Okutani T.** Determination of selenium in organic selenium compounds by ion chromatography / Bunseki Kagaku. 1999. Vol. 48. N 5. P. 491 – 497. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.48.491
36. **Kuveke R. E. H., Barwise L., Van Ingen Y., et al.** An International Study Evaluating Elemental Analysis / ACS Cent. Sci. 2022. Vol. 8. N 7. P. 855 – 863. DOI: 10.1021/acscentsci.2c00325

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-15-23>

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ИДЕНТИЧНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТАМИ СОПРЯЖЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

© Татьяна Анатольевна Марютина*, Наталья Сергеевна Мусина, Юлия Николаевна Романова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19; *e-mail: tatiana@maryutina.ru

*Статья поступила 8 мая 2024 г. Поступила после доработки 23 мая 2024 г.
Принята к публикации 25 июня 2024 г.*

Описана методология организации лабораторных исследований нефтезагрязненных почв, грунтов и донных отложений в целях определения источника и состава углеводородного загрязнения. Предложен комплексный подход к проведению лабораторного анализа проб, позволяющий с высокой достоверностью определять (идентифицировать) потенциальный источник загрязнения и/или делать выводы об идентичности загрязнения сопряженных территорий. Используемый комплекс аналитических методов включает ИК-спектрометрию, газовую хроматографию с масс-селективным детектированием, тонкослойную хроматографию с пламенно-ионизационным детектированием и элементный анализ (C, H, N, S, O). Применение предложенного комплексного подхода позволяет с высокой достоверностью установить характер нефтяного загрязнения почв, оценить общее валовое содержание нефтепродуктов и их углеводородный состав, а также сделать выводы о потенциальном источнике загрязнения. При анализе реальных образцов почв, отобранных с нефтезагрязненных объектов и сопряженных с ними территорий, показаны возможные ошибки в интерпретации результатов определения идентичности загрязнения территорий и важность применения комплексного подхода при формировании выводов об источнике (виновнике) загрязнения. Продемонстрирована необходимость учета потерь летучих нефтепродуктов на стадии пробоподготовки при загрязнении почв легкими нефтяными фракциями. Использование стандартных методов пробоподготовки (высушивание анализируемых проб) влечет за собой ошибки при оценке уровня загрязнения территорий летучими углеводородами и выборе способов восстановления загрязненных территорий. Для минимизации потерь легколетучих углеводородов (бензиновые и лигроиновые фракции) на стадии отбора и транспортировки образцов почв предложено использование сорбента. Добавление сорбента к загрязненной нефтепродуктами почве позволяет минимизировать потери легколетучих углеводородов в анализируемых пробах на 15 – 20 %. Применение разработанного комплексного подхода позволяет определить особенности индивидуального углеводородного состава, группового и элементного состава нефтепродукта и идентифицировать углеводородные индикаторы (маркеры), присущие только определенному виду нефтепродукта.

Ключевые слова: анализ нефтезагрязненных почв; идентификация индивидуальных углеводородных компонентов; углеводородный состав; элементный состав; определение источника загрязнения.

INTEGRATED APPROACH TO DETERMINING THE IDENTITY OF THE POLLUTION OF ADJACENT TERRITORIES WITH OIL PRODUCTS

© Tatiana A. Maryutina*, Natalya S. Musina, Yuliya N. Romanova

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, 19, Kosygina ul., 119334, Moscow, Russia; *e-mail: tatiana@maryutina.ru

Received May 8, 2024. Revised May 23, 2024. Accepted June 25, 2024.

The methodology of arranging laboratory studies of oil-contaminated soils, soils and bottom sediments to determine the source and composition of hydrocarbon contamination is described. The complex approach to laboratory analysis of samples of oil-contaminated soils, soils and bottom sediments is proposed, which allows a highly reliable identification of the potential source of contamination and/or making conclusions about the identity of the contamination of adjacent territories. The proposed complex of analytical methods includes infrared spectrometry, gas chromatography with mass-selective detection, thin-layer chromatography with flame ionization detection and elemental analysis (C, H, N, S, O). Application of the proposed integrated approach allows highly reliable determination of the nature of oil contamination of soils,

estimation of the total gross content of oil products and their hydrocarbon composition, and identification of the potential source of pollution. Possible errors in the interpretation of the results of determining the identity of contamination of territories and the importance of using an integrated approach in drawing conclusions about the source (culprit) of pollution are shown using real soil samples taken from oil-contaminated objects and adjacent territories. The importance of taking into account the losses of volatile oil products at the stage of sample preparation for soil contamination with light oil fractions is demonstrated. The use of standard methods of sample preparation (drying of the samples under study) leads to errors in assessing the level of contamination of territories with volatile hydrocarbons and in the choice of methods of remediation of contaminated territories. To minimize losses of volatile hydrocarbons (petrol and naphtha fractions) at the stage of soil sampling and transportation the use of sorbent is proposed. Addition of a sorbent to the soil contaminated with oil products can reduce losses of volatile hydrocarbons by 15 – 20% in the analyzed samples. Application of the developed complex approach makes it possible to determine the features of the individual hydrocarbon composition, group and elemental composition of petroleum products and identify hydrocarbon indicators (markers) inherent only to a certain type of petroleum product.

Keywords: analysis of oil-contaminated soils; identification of individual hydrocarbon components; hydrocarbon composition; elemental composition; determination of the source of pollution.

Введение

Для определения содержания нефтепродуктов в пробах загрязненных почв и грунтов в зависимости от целей исследования используют стандартные или исследовательские методики анализа. К стандартным методикам, прошедшим процедуру аттестации для обеспечения единства измерений, относятся различные ГОСТ (государственные стандарты), ПНД Ф (природоохранные нормативные документы федеративные), РД (руководящие документы) и МУК (методические указания). Их используют для определения общего содержания нефтепродуктов в почвах и грунтах методами гравиметрии, ИК-спектрометрии и флуориметрии [1 – 6] или индивидуальных органических соединений (бензол, толуол, полициклические ароматические углеводороды, фенолы, высшие карбоновые кислоты) методами газовой и жидкостной хроматографии [7]. К исследовательским можно отнести методики анализа, которые не проходили процедуру аттестации или в которых предусмотрены отклонения от стандартных методик (например, использование других экстрагентов или смеси экстрагентов для извлечения нефтепродуктов) [5, 8, 9].

Все стандартные методики определения содержания нефтепродуктов в почвах и грунтах предусматривают стадию пробоподготовки, заключающуюся в высушивании пробы при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, что априори приводит к потере летучих углеводородов. В результате этого возникают ошибки при интерпретации результатов анализа, приводящие к выбору неверных технологических решений при организации рекультивационных или восстановительных работ. В связи с этим особое значение приобретает модификация пробоподготовки, исключающая потери летучих углеводородов. Одним из способов минимизации таких потерь может быть применение сорбентов. В литературе есть данные по использованию раз-

личных видов сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и почвенных поверхностей в случае аварий трубопроводов и танкерных судов, аварий и пожаров на нефтегазовых предприятиях и при разливах в местах добычи нефти [10 – 15]. Поэтому перспективным направлением может стать применение сорбентов на стадии пробоподготовки для совершенствования стандартных методов определения нефтепродуктов и индивидуальных соединений в почвах, грунтах и донных отложениях.

После проведения оценки уровня нефтяного загрязнения почв на обследованном объекте и сопряженных с ним территориях [16, 17] могут возникать спорные ситуации, связанные с потенциальными источниками нефтяного загрязнения: природоохранным органам необходимо определить размер штрафа за загрязнение земель и инициировать судебное преследование виновника загрязнения. Идентификация состава нефтепродуктов в пробах почв, отобранных на месте потенциального источника загрязнения (нефтебаза, нефтеперерабатывающий завод и т.п.), и их сравнение с составом нефтяного загрязнения спорных/сопряженных территорий могут позволить решить задачу выявления источника загрязнения и/или оценить идентичность загрязнения сопряженных территорий. Для определения состава нефтяного загрязнения используют газовую или жидкостную хроматографию (углеводородный состав, фракционный состав, индивидуальные соединения), тонкослойную хроматографию (групповой углеводородный состав), спектральный анализ (групповой состав, индивидуальные соединения), CHNS/O-анализ (элементный состав): в совокупности эти методы позволяют детально оценить состав загрязнения и провести его идентификацию [7, 18, 19].

Таким образом, в случае необходимости получения доказательной базы по выявлению источника нефтяного загрязнения территорий для

анализа отобранных нефтезагрязненных образцов почв целесообразно использовать комплексный подход, который заключается в применении разных аналитических методов для определения и идентификации углеводородного состава. На основании идентификации состава нефтепродуктов в отобранных на спорных территориях пробах необходимо провести их сравнительный анализ и выдать заключение об идентичности или различиях углеводородного загрязнения исследуемых проб.

Цель настоящей работы — демонстрация возможностей предлагаемого комплексного подхода к анализу нефтезагрязненных проб почв для снижения риска ошибок при интерпретации результатов лабораторных исследований. На примере лабораторного исследования нефтезагрязненных образцов почв, отобранных на сопряженных территориях, показана важность каждого этапа организации анализа, включающего идентификацию отдельных индивидуальных компонентов нефтяного загрязнения методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, определение группового углеводородного состава и элементного состава (C, H, N, S, O).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были отобраны четыре образца нефтезагрязненных почв с территорий нефтебазы (проба 1Н), территории рядом расположенного завода по производству трубопроводной арматуры (проба 1З) и двух участков, расположенных на сопряженных территориях (пробы 1У и 2У). Пробоотбор проводили согласно ГОСТ 17.4.3.01–2017¹.

Для определения потерь летучих углеводородов на стадии пробоподготовки нефтезагрязненных проб почв при их высушивании отобранные пробы были разделены на две части. В одни zip-пакеты были помещены загрязненные почвы, в другие — загрязненные почвы с добавлением гранулированного сорбента (рис. 1) для улавливания легколетучих углеводородов (5 г сорбента на 1000 г почвы). В качестве сорбента был использован цеолит СаХ со следующими характеристиками: размер частиц — 4000 мкм, диаметр пор — 8–10 нм, удельная поверхность — 1200 м²/г, емкость — 2,5 г/10 г.

Определение массовой доли нефтепродуктов в исследуемых пробах проводили методом ИК-спектроскопии с помощью концентратометра КН-2м (ООО «Производственно-экологическое предприятие «СИБЭКОПРИБОР», Россия) согласно ПНД Ф 16.1.2.2.22-98². При этом для проб

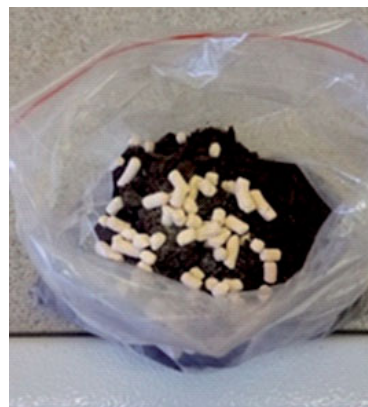


Рис. 1. Применение сорбента для нефтезагрязненных проб почв

Fig. 1. Application of a sorbent for oil-contaminated soil samples

почв с сорбентом перед высушиванием провели отделение гранул цеолита СаХ от почвы с помощью сита и последующее экстрагирование нефтепродуктов из отделенного сорбента тетрахлометаном. Полученный экстракт из сорбента добавляли к экстракту из почвы, полученному согласно п. 9 заявленной методики.

Для определения углеводородного состава образцов почв использовали газовый хроматограф с масс-селективным квадрупольным анализатором «Маэстро-альфа МС» («Интерлаб», Россия) и пиролизной печью (Frontier Lab, Япония).

Разделение компонентов смеси проводили на капиллярной колонке HP-5ms (Agilent, США) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. В качестве неподвижной фазы использовали 95 %-ный диметилполисилоксан с 5 % привитых фенильных групп, нанесенных на стенки капилляра (толщина слоя — 0,52 мкм). Пиролиз исходных образцов почв массой 3 мг проводили в пиролизной печи при 400 °С. Значения операционных параметров работы газового хроматографа приведены ниже:

Параметр	Значение
Газ-носитель	Гелий
Скорость газа-носителя, мл/мин	1
Скорость потока газа-носителя на сбросе (режим — “split”), мл/мин	54,01 (50:1)
Температура инжектора, °С	300
Начальная температура колонки, °С	35
Время выдерживания, мин	2
Скорость подъема температуры 6 °С/мин	До 280 °С

² ПНД Ф 16.1.2.2.22-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органических, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии, 1998 (издание 2005 г.). — 18 с.

¹ ГОСТ 17.4.3.01–2017. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. — М.: Стандартинформ, 2018. — 12 с.

Время выдерживания при температуре 250 °С, мин	10
Давление газа-носителя (режим анализа — «постоянное давление»), кПа.	25,0
Объем вводимой пробы, мкл	2,0

Качественную идентификацию углеводородного состава проб проводили при следующих значениях операционных параметров работы масс-спектрометра SCAN (сканирование во всем задаваемом диапазоне масс): температура квадруполя — 150 °С, температура источника ионов — 230 °С, устранение эффекта растворителя (“solvent delay”) — нет, интервал сканируемых масс — 50 – 550 а.е.м., скорость сканирования — 4 скан/с, частота сбора данных — 20 Гц.

Идентификацию компонентного состава проб осуществляли сравнением масс-спектра компонента, присутствующего в пробе, с его библиотечным масс-спектром из базы данных NIST-2017.

Групповой углеводородный состав (содержание насыщенных, ароматических, полярных I и полярных II соединений) определяли методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПИД) с использованием хроматографа IATROSCAN MK-6s (SES GmbH (Ltd.) Analysesysteme, Германия) согласно стандартной методике IP 469/01³.

В стеклянные вials объемом 10 мл (ALWSCI Corporation, Китай) количественно отбирали по 100 ± 10 мг анализируемой пробы, гомогенизированной за счет интенсивного механического перемешивания. Далее к отобранным пробам добавляли по $5,0 \pm 0,1$ мл дихлорметана (осч, ООО «Компонент-Реактив», Россия). Получаемые смеси интенсивно встряхивали на шейкере S-3.10L (Elmi, Латвия) в течение 30 мин для проведения процесса экстракции нефтепродуктов из анализируемых проб почв. Полученные экстракты фильтровали через фильтр «белая лента».

Затем примерно по 1,0 – 1,5 мл отфильтрованных экстрактов помещали в стеклянные вials объемом 2 мл (Agilent Technologies, Inc., США) и с помощью автоспоттера SES A4500 с программным обеспечением ALS-G Control version 1.43 порциями по 0,10 мкл со скоростью 0,1 мкл/с через интервалы по 5 с наносили 1 мкл экстракта (по 3 параллельных нанесения для каждого образца) на предварительно очищенные и активированные согласно рекомендациям производителя кварцевые стержни Chromarods-S5, помещенные в специальный держатель SD-5. По окончании нанесения высушивали их в сушильном шкафу FD 23 (Binder GmbH, Германия) при

температуре 50 – 70 °С в течение 2 мин, а после этого охлаждали на воздухе до комнатной температуры также в течение 2 мин.

Сканирование полученных тонкослойных хроматограмм выполняли при следующих значениях операционных параметров системы пламенно-ионизационного детектирования: скорость подачи воздуха — 2 л/мин, скорость подачи водорода — 160 мл/мин, скорость сканирования — 40 с/Chromarods-S5. Обработку полученных хроматограмм осуществляли с помощью программного обеспечения i-ChromStar (version 6.4).

Для определения элементного состава (содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода) образцов использовали элементный анализатор EuroEA-3000 (EuroVector, Италия).

Метод основан на сжигании образца в присутствии окислителя в токе инертного газа, разделении на индивидуальные компоненты с помощью хроматографической колонки и последующей идентификации высокочувствительным детектором, настроенным на определение CHNS-O элементов. Для анализа проб использовали режим повышенной чувствительности термокондуктометрического детектора ($\times 10$). В целях повышения селективности были оптимизированы следующие параметры: поток газа носителя (He), температура колонки и реактора, масса навески, время окисления и подводимый для окисления объем кислорода в случае CHNS-анализа. Оптимизированные операционные параметры прибора, при которых проводили элементный анализ, приведены ниже:

Параметр	Значение
Температура реактора, °С.	1000 – 1050
Температура хроматографической колонки, °С.	105 – 115
Скорость потока гелия, мл/мин.	80 – 120
Объем кислорода, мл.	20 – 25
Время окисления, с.	15 – 20
Масса навески, мг.	0,5 – 2,0
Время одного измерения, с.	460

Взвешенные анализируемые образцы и образцы сравнения массой 0,5 – 2,0 мг сворачивали в цинковые (в случае CHNS-анализа) или серебряные (в случае O-анализа) гильзы, которые загружали в автосэмплер. После запуска анализа заданной серии образец из автосэмплера попадал в реактор, представляющий собой кварцевую трубку, заполненную смесью катализаторов и находящуюся при высокой температуре. В режиме сгорания (для определения C, H, N, S) в реактор подается определенный объем кислорода. Продукты сгорания подвергаются химическим/адсорбционным преобразованиям в виде смеси индивидуальных компонентов (углерод в виде CO₂, водород в виде H₂O, азот в виде N₂, сера в виде

³ IP 469/01–2006. Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection. — Energy Institute (formerly — Institute of Petroleum — IP), 2006. — 7 p.

SO₂ и кислород в виде CO) и поступают на вход хроматографической колонки. После разделения индивидуальные компоненты определяют при помощи высокочувствительного катарометра. Полученные массы компонентов автоматически (с применением градуировки) пересчитываются в массовую долю определяемых элементов.

Все результаты CHNS/O-анализа (построение градуировочных графиков, настройка прибора с использованием образцов сравнения, статистические данные и концентрации элементов в пробах) были обработаны с использованием программного обеспечения Calidus 2E3.

Обсуждение результатов

Для определения типа и источника нефтяного загрязнения почв была разработана и апробирована схема проведения аналитического исследования с использованием комплекса методов (комплексный подход к анализу нефтезагрязненных почв), позволяющая определить валовое содержание нефтепродуктов, идентифицировать вид нефтяного загрязнения и оценить особенности его состава.

На рис. 2 приведена схема предложенного подхода, которая включает в себя последовательное проведение комплексного анализа нефтезагрязненных почв. На первом этапе анализа определяют общее содержание нефтепродуктов для оценки уровня загрязнения территории по стандартным методикам с использованием методов гравиметрии, ИК-спектрометрии и флуориметрии. На втором этапе определяют индивидуальный углеводородный состав нефтяного загрязнения с использованием пиролитической ГХ-МС для установления типа загрязнения. Следует отметить, что данный метод анализа является высокоинформативным и позволяет не только установить тип нефтяного загрязнения (бензиновые, дизельные, масляные и другие фракции) по общему виду хроматограммы, но и определить большое количество индивидуальных соединений в анализируемых пробах. Это требует высокой квалификации и внимания оператора, чтобы сопоставить состав нескольких проб для выявления их отличий. Для упрощения процедуры выявления отличий в составе нефтяного загрязнения почв целесообразно провести определение его группового углеводородного и элементного состава. Для этого методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием можно быстро оценить различия или идентичность проб по концентрациям насыщенных, ароматических и полярных соединений, а с использованием элементного анализатора — сопоставить содержания в них углерода, водорода, азота, серы и кислорода. И на завершающем этапе анализа, обладая достаточно полной информа-

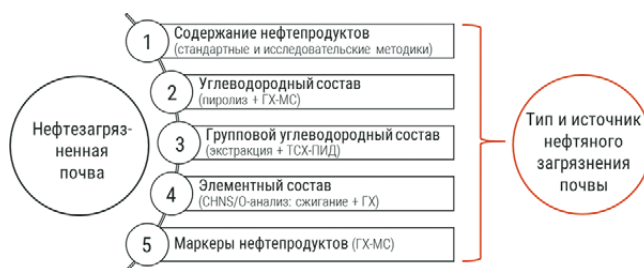


Рис. 2. Предлагаемая схема комплексного подхода

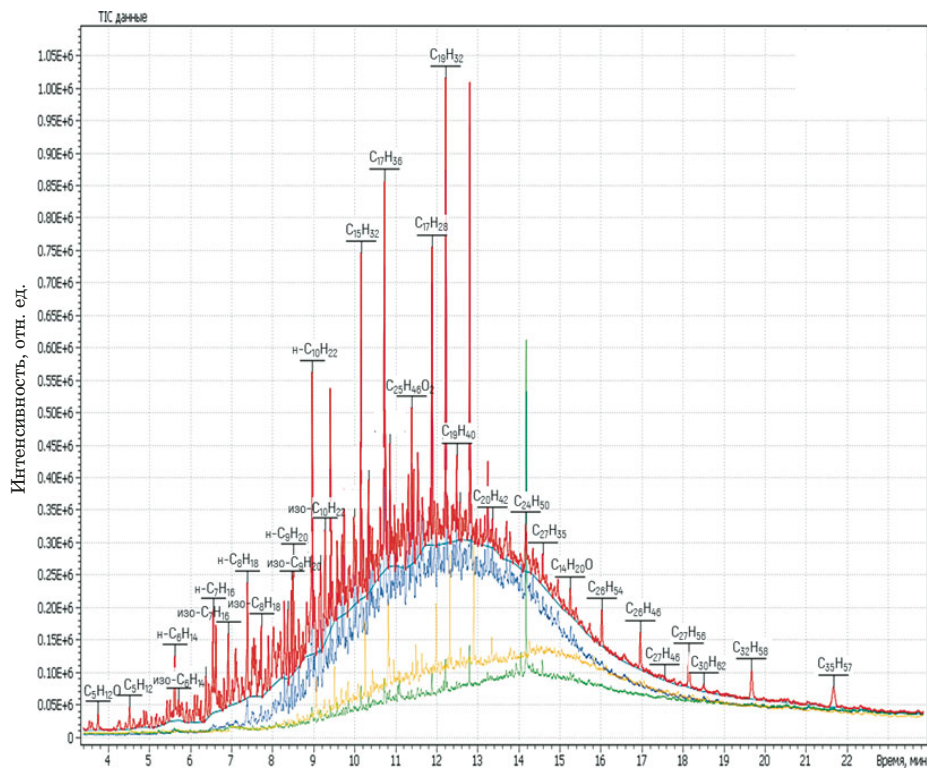
Fig. 2. Proposed scheme of the integrated approach

цией о составе нефтяного загрязнения, в случае необходимости можно установить наличие индивидуальных соединений/маркеров нефтепродуктов методом ГХ-МС для более точной идентификации источника и выявления виновника загрязнения. Следует отметить, что данная схема носит общий рекомендательный характер. Последовательность этапов анализа и применение предлагаемых методов анализа могут быть изменены в зависимости от возможностей той или иной лаборатории.

Особенности организации пробоподготовки проб, загрязненных легкими нефтепродуктами. При загрязнении почв легкими нефтепродуктами их легколетучие компоненты могут испаряться непосредственно при отборе проб и их транспортировке в лабораторию, а также на стадии пробоподготовки при высушивании в случае проведения анализа по стандартным методикам. Для минимизации потерь легколетучих углеводородов и получения более достоверных результатов по содержанию нефтепродуктов в почвах нами был применен сорбент на стадии отбора и транспортировки проб.

В табл. 1 представлены полученные результаты определения нефтепродуктов в исследуемых пробах без использования сорбента и при его добавлении к пробе сразу после отбора.

Как видно из табл. 1, добавление сорбента к загрязненной нефтепродуктами почве позволяет определить в анализируемых пробах на 15 – 20 % больше нефтепродуктов, теряющихся на стадии хранения и транспортировки. При этом анализ проб выполняли согласно ПНД Ф 16.1.2.2.22-98 и потери нефтепродуктов на стадии высушивания при доведении проб почв до воздушно-сухого состояния не учитывали. Полученные результаты показывают необходимость модификации пробоподготовки в целях минимизации потери летучих углеводородов. Это особенно важно при анализе глубинных проб грунтов, загрязненных бензиновыми фракциями на территориях нефтебаз. Анализ таких проб, отобранных традиционным способом, не выявит какого-либо существенного загрязнения территорий, поскольку все летучие фракции испарятся на стадии пробоподго-



При рассмотрении результатов по групповому углеводородному составу (см. табл. 2) установлено, что проба 1Н содержит больше насыщенных углеводородных соединений, а проба 1З — больше ароматических и полярных I углеводородных соединений. Пробы 1У и 2У по групповому углеводородному составу схожи между собой. По содержанию насыщенных и ароматических соединений пробы 1У и 2У схожи с пробами 1Н и 1З, а по содержанию полярных I — с пробой 1З.

Согласно полученным результатам элементного анализа проб почв (см. табл. 3) различия по содержанию углерода и водорода, являющихся основными и образующими элементами нефтепродуктов, связаны с разной массовой долей нефтепродуктов в пробах почв (см. табл. 1), и для идентификации источника загрязнения их содержание является неинформативным. В данном случае ориентиром для определения источника загрязнения может служить содержание серы, азота и кислорода: в пробах 1З, 1У и 2У результаты определения этих элементов близки, в отличие от пробы 1Н. В пробе 1Н содержится в 2,4 раза меньше кислорода и азота, но в 5 раз больше серы, чем в остальных анализируемых пробах.

Таким образом, использование элементного анализа однозначно выявило различие состава нефтепродуктов в анализируемых пробах по содержанию азота, серы и кислорода, что подтвердило выводы о различии видов нефтяного загрязнения обследуемых территорий.

Идентификация индивидуальных соединений нефтяного загрязнения. Товарные моторные топлива отличаются от прямогонной бензиновой фракции добавлением различных присадок. Добавки в топливо применяют в двух

основных случаях: при изготовлении топлива для получения продукта, который соответствует требованиям стандартов, или при использовании стандартного топлива для улучшения его эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик. В основу присадок входят спирты (метанол, этанол, изопропиловый спирт и др.), эфиры (этил-трет-бутиловый эфир, диизопропиловый эфир и др.), антидетонаторы (тетраэтилсвинец, пентакарбонил железа, ферроцен и др.) и антиоксиданты (этилендиамин, бутилированный гидрокситолуол и др.). Поскольку при определении группового углеводородного и элементного состава нефтезагрязненных почв были выявлены различия, провели детальный разбор хроматограмм с использованием базы масс-спектров по поиску индивидуальных соединений, которые входят в состав присадок (рис. 4).

По результатам обработки в пробе 1З идентифицировали наличие N-метиланилина, 2,5-диметилбензола, тетраэтилсвинца и изопропилового спирта; в пробе 1Н был обнаружен только изопропиловый спирт в концентрации в 2 раза меньше, чем в пробе 1З (см. рис. 4). Полученные данные указывают на загрязнение почв разными по составу нефтепродуктами. При рассмотрении хроматограмм проб 1У и 2У по маркерам, относящимся к присадкам, было установлено сходство загрязнения с пробой 1З.

Таким образом, на примере предлагаемого комплексного подхода к оценке нефтяного загрязнения было однозначно установлено, что участки, расположенные на сопряженных территориях, загрязнены товарным моторным топливом, которое используется на заводе по производству трубопроводной арматуры.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав нефтезагрязненных почв, определенный методом ТСХ-ПИД
Table 2. Group hydrocarbon composition of oil-contaminated soils determined by TLC-FID method

Наименование пробы	Содержание углеводородов, % масс.			
	Насыщенные	Ароматические	Полярные I	Полярные II
1Н	52,57	47,09	0,34	—
1З	51,39	47,78	0,83	—
1У	52,14	47,05	0,81	—
2У	52,25	47,04	0,71	—

Таблица 3. Элементный состав нефтезагрязненных почв, определенный с использованием CHNS/O-анализатора
Table 3. Elemental composition of oil-contaminated soils determined using a CHNS/O analyzer

Наименование пробы	Содержание элемента, %				
	C	H	N	S	O
1Н	0,820	0,201	0,014	0,064	0,30
1З	3,816	0,332	0,035	0,012	0,80
1У	4,693	0,546	0,041	0,010	0,65
2У	2,631	0,920	0,036	0,013	0,70

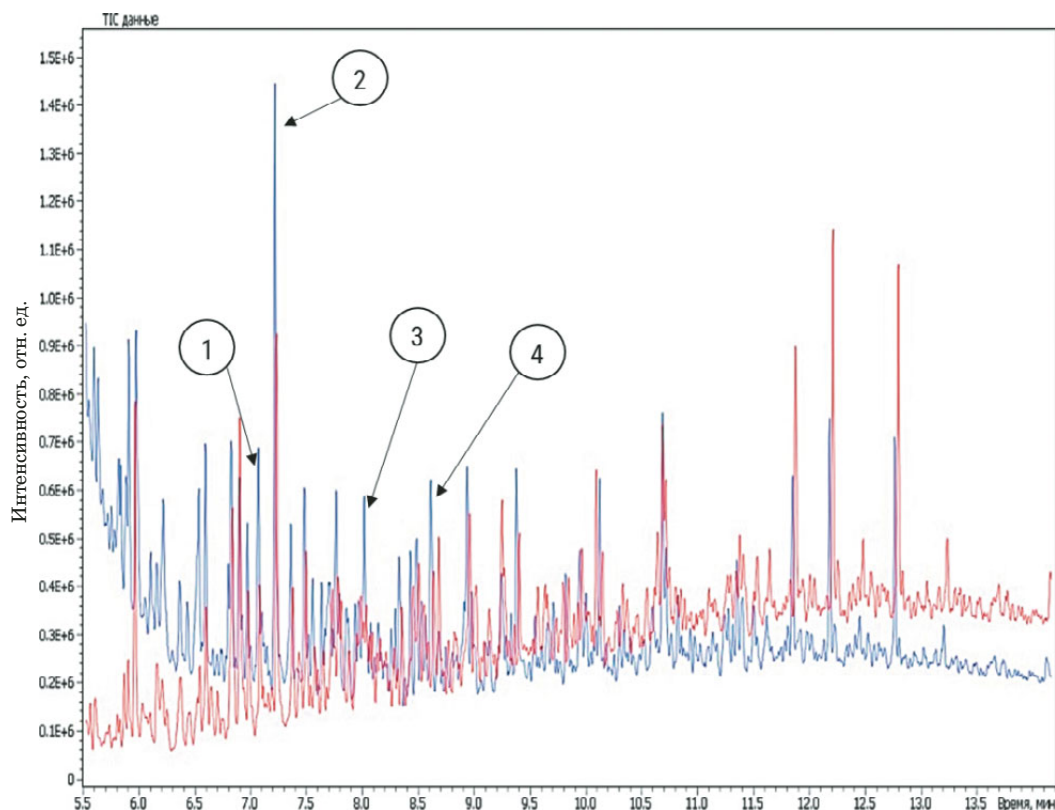


Рис. 4. Хроматограмма с идентифицированными индивидуальными соединениями в пробах 1H (красный цвет) и 1Z (синий цвет): 1 — N-метиланилин; 2 — изобутиловый спирт; 3 — 2,5-диметилбензол; 4 — тетраэтилсвинец

Fig. 4. Chromatogram with identified individual compounds in samples 1H (red) and 1Z (blue): 1 — N-methylaniline; 2 — isobutyl alcohol; 3 — 2,5-dimethylbenzene; 4 — tetraethyl lead

Заключение

На примере исследования образцов нефтезагрязненных почв, отобранных с разных сопряженных территорий, показана целесообразность применения комплексного подхода для определения углеводородного состава нефтяного загрязнения и установления источника (виновника) загрязнения.

На основании полученных сведений (особенности индивидуального состава углеводородов, группового и элементного состава нефтепродукта, наличие углеводородных индикаторов) можно минимизировать ошибки при определении (идентификации) потенциального источника загрязнения и/или идентичности загрязнения сопряженных территорий.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Жарикова Е. А.** Содержание нефтепродуктов в естественных и антропогенных почвах Приморского края / Вест. Воро-

нежского гос. ун-та. Серия: География. Геоэкология. 2022. № 1. С. 83 – 92. DOI: 10.17308/geo.2022.1/9089

2. **Верховец И. А., Тучкова Л. Е., Дедкова А. И. и др.** Загрязнение нефтепродуктами и бензапиреном почв несанкционированных свалок / Вест. аграрной науки. 2023. Т. 2. № 101. С. 12 – 17. DOI: 10.17238/issn2587-666X.2023.2.12

3. **Опекунова М. Г., Опекунов А. Ю., Кукушкин С. Ю. и др.** Загрязнение почв севера Западной Сибири нефтяными и полициклическими ароматическими углеводородами: распределение и оценка экологического риска / Почвоведение. 2022. № 11. С. 1442 – 1460. DOI: 10.31857/S0032180X22110107

4. **Булуктаев А. А., Адынова А. Б., Джимбеев Н. В. и др.** Использование натуральных органических сорбентов для повышения эффективности биоремедиации нефтезагрязненных почв Республики Калмыкия / Вопросы степеведения. 2023. № 4. С. 146 – 161. DOI: 10.24412/2712-8628-2023-4-146-161

5. **Василенко П. А., Корниенко С. Г.** Определение содержания нефтепродуктов в почве с естественной влажностью ИК-спектрометрическим методом / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 5. С. 433 – 437. DOI: 10.31857/S0044450222030124

6. **Околенова А. А.** Принципы нормирования нефтепродуктов в почве / Естественно-гуманитарные исследования. 2017. № 17(3). С. 6 – 16.

7. **Другов Ю. С., Родин А. А.** Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство. — М.: Лаборатория знаний, 2020. — 273 с.

8. **Губин А. С., Кушнир А. А., Суханов П. Т.** Применение метода ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием на магнитном молекулярно-импринтированном полимере для определения бисфенола А в почвах различных типов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 6. С. 13 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-13-22

9. Пирманова Ж. М., Омаров Е. А., Нарманова Р. А. и др. Изучение состава нефти в загрязненных образцах почвы Южно-Тургайского прогиба / Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=19500> (дата обращения 7 мая 2024 г.).
10. Жуков Н. С. Анализ применения сорбентов при аварийных разливах нефти (на примере месторождения Х о. Сахалин) / Вест. науки и образования. 2020. № 13(91)/ Ч. 1. С. 69 – 72.
11. Лысак И. А., Лысак Г. В. Гидрофобные сорбенты на основе ультратонких полимерных волокон для улавливания нефтепродуктов / Изв. Томского политехнич. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 12. С. 143 – 151. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4311
12. Борисова Е. А., Красноперова С. А. Подбор сорбента при аварийных разливах нефтепромысловых жидкостей на территории Камбарского нефтяного месторождения / Вест. РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2022. Т. 30. № 4. С. 561 – 573. DOI: 10.22363/2313-2310-2022-30-4-561-573
13. Ларичкин В. В., Нарусhev А. О., Ларичкина Н. И. Концепт многоразового сорбента для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на почву / Сб. научных трудов XV Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации». Т. 10. — Новосибирск, 2021. С. 241 – 245.
14. Старостина И. В., Порожнюк Л. А., Макридина Ю. Л. и др. Новый магнитоуправляемый углеродсодержащий сорбционный материал для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водных объектов / Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2022. № 1(304). С. 22 – 28. DOI: 10.33285/2411-7013-2022-1(304)-22-28
15. Туров Ю. П., Гузьяева М. Ю., Лазарев Д. А. и др. Изучение процессов сорбции и удаления углеводородов нефти из образцов почвы / Почвоведение. 2022. № 6. С. 747 – 758. DOI: 10.31857/S0032180X22060156
16. Пашкевич М. А., Быкова М. В. Исследование возможности повышения точности измерений при установлении уровня загрязнения почв нефтепродуктами / Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. № 4. С. 67 – 86. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_4_0_67
17. Быкова М. В., Пашкевич М. А. Оценка нефтезагрязненности почв производственных объектов различных почвенно-климатических зон Российской Федерации / Изв. ТулГУ. Науки о Земле. 2020. № 1. С. 46 – 59.
18. Sun Y., Ma J., Yue G., et al. Comparisons of four methods for measuring total petroleum hydrocarbons and short-term weathering effect in soils contaminated by crude oil and fuel oils / Water, Air, Soil Pollut. 2021. Vol. 232. 381. DOI: 10.1007/s11270-021-05341-7
19. Kwon D., Ko M. S., Yang J. S., et al. Identification of refined petroleum products in contaminated soils using an identification index for GC chromatograms / Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. Vol. 22. P. 12029 – 12034. DOI: 10.1007/s11356-015-4465-z
- mykia / Vopr. Stepeved. 2023. N 4. P. 146 – 161 [in Russian]. DOI: 10.24412/2712-8628-2023-4-146-161
5. Vasilenko P. A., Kornienko S. G. Determination of the content of petroleum products in soil with natural moisture using the IR-spectrometric method / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 5. P. 563 – 566. DOI: 10.1134/S106193482203011
6. Okolelova A. A. Principles of regulation of petroleum products in soil / Estestv.-Gum. Issl. 2017. N 17(3). P. 6 – 16 [in Russian].
7. Drugov Yu. S., Rodin A. A. Environmental analyzes for oil and petroleum product spills: a practical guide. — Moscow: Laboratoriya znaniy, 2020. — 273 p. [in Russian].
8. Gubin A. S., Kushnir A. A., Sukhanov P. T. Application of the GC-MS method in combination with preliminary solid phase extraction on a magnetic molecular imprinted polymer for the determination of bisphenol A in soils of various types / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 6. P. 13 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-13-22
9. Pirmanova Zh. M., Omarov E. A., Narmanova R. A., et al. Study of the oil composition in contaminated soil samples of Southern Turgai bending / Sovr. Probl. Nauki Obraz. 2015. N 1-1 [in Russian]. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=19500> (accessed May 7, 2024).
10. Zhukov N. S. Analysis of the use of sorbents in emergency spills of oil (on the example of the deposit X o. Sakhalin / Vestn. nauki i obrazovaniya. 2020. N 13(91). Part 1. P. 69 – 72 [in Russian].
11. Lysak I. A., Lysak G. V. Hydrophobic sorbents based on ultrathin polymer fibers for trapping oil products / Vestn. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesursov. 2023. Vol. 334. N 12. P. 143 – 151 [in Russian]. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4311
12. Borisova E. A., Krasnoperova S. A. Selection of sorbent in case emergency spills of oilfield liquids on the territory of the Kambar sky oil field / RUDN J. Ecol. Life Safety 2022. Vol. 30. N 4. P. 561 – 573 [in Russian]. DOI: 10.22363/2313-2310-2022-30-4-561-573
13. Larichkin V. V., Narushev A. O., Larichkina N. I. The concept of a reusable sorbent for eliminating oil and petroleum product spills on soil / Proc. of the XV All-Russian Scientific Conference of Young Scientists “Science. Technologies. Innovations”. Part 10. — Novosibirsk, 2021. P. 241 – 245 [in Russian].
14. Starostina I. V., Porozhnyuk L. A., Makridina Yu. L., et al. New magnetically controlled carbon-containing sorption material for eliminating oil and oil product spills from the surface of water bodies / Zashch. Okr. Sredy Neftegaz. Kompl. 2022. N 1(304). P. 22 – 28 [in Russian]. DOI: 10.33285/2411-7013-2022-1(304)-22-28
15. Turon Yu. P., Guznyaeva M. Y., Lazarev D. A., et al. Study of sorption and removal of oil hydrocarbons in soil samples / Eurasian Soil Sci. 2022. N 6. P. 830 – 839. DOI: 10.1134/S1064229322060151
16. Pashkevich M. A., Bykova M. V. Improvability of measurement accuracy in determining the level of soil contamination with petroleum products / MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2022. N 4. P. 67 – 86 [in Russian]. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_4\$0_67
17. Bykova M. V., Pashkevich M. A. Assessment of oil pollution of soils of production facilities of different soil and climatic zones of the Russian Federation / Izv. Tul. Gos. Univ. Nauki Zemle. 2020. N 1. P. 46 – 59 [in Russian].
18. Sun Y., Ma J., Yue G., et al. Comparisons of four methods for measuring total petroleum hydrocarbons and short-term weathering effect in soils contaminated by crude oil and fuel oils / Water, Air, Soil Pollut. 2021. Vol. 232. 381. DOI: 10.1007/s11270-021-05341-7
19. Kwon D., Ko M. S., Yang J. S., et al. Identification of refined petroleum products in contaminated soils using an identification index for GC chromatograms / Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. Vol. 22. P. 12029 – 12034. DOI: 10.1007/s11356-015-4465-z

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-24-31>

ПРАКТИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ В ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ НА ПРИМЕРЕ ВЕЛЬЦ-КЛИНКЕРА

© Павел Иванович Грудинский^{1*}, Анфиса Александровна Юртаева^{1,2},
Валерий Григорьевич Дюбанов¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49; *e-mail: GruPaul@yandex.ru

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

*Статья поступила 16 апреля 2024 г. Поступила после доработки 28 мая 2024 г.
Принята к публикации 25 июня 2024 г.*

На практике широко используются классические методы определения общего железа, среди которых одним из самых распространенных является окислительно-восстановительное титрование. В известной методике ISO 2597-1 (ГОСТ 32517) анализ включает разложение пробы с ее переводением в раствор, восстановление Fe^{3+} раствором SnCl_2 до Fe^{2+} и титрование раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии индикатора — дифениламиносульфоната натрия или бария. В настоящей работе предложена титриметрическая методика определения общего железа с использованием в качестве восстановителя тетрагидридобората калия вместо SnCl_2 . Изучены особенности известной и рассматриваемой методик при применении спекания для разложения проб в ходе анализа большого количества образцов. Применение разработанной методики для анализа стандартных образцов и реальных техногенных материалов с повышенным содержанием меди на примере вельц-клинкера показало удовлетворительную точность и воспроизводимость полученных значений общего содержания железа. Результаты свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого способа для определения железа в пробах с повышенным содержанием меди без дополнительного этапа отделения железа от меди. Высокая производительность анализа обусловлена отсутствием стадии отделения железа от меди и простотой проведения восстановления при комнатной температуре, а также тем, что не требуется контролировать количество добавляемого восстановителя и титровать раствор сразу после восстановления железа. Указанные преимущества наряду с отсутствием необходимости применения токсичных соединений ртути делают рассматриваемый способ привлекательным для анализа большого количества проб.

Ключевые слова: железо; окислительно-восстановительное титрование; медь; вельц-клинкер; тетрагидридоборат калия.

THE EXPERIENCE OF IRON DETERMINATION IN TECHNOGENIC MATERIALS WITH A HIGH COPPER CONTENT BY THE REDOX TITRATION METHOD: CASE STUDY OF THE WELTZ SLAG

© Pavel I. Grudinsky,^{1*} Anfisa A. Yurtaeva,^{1,2} Valery G. Dyubanov¹

¹ A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: GruPaul@yandex.ru

² D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia.

Received April 16, 2024. Revised May 28, 2024. Accepted June 25, 2024.

Redox titration is one of the most common classical methods widely used in practice for the determination of total iron. A well-known procedure ISO 2597-1 (GOST 32517) includes the decomposition of a sample with dissolution, the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} using a SnCl_2 solution and its titration with a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution in the presence of sodium or barium diphenylaminosulfonate as an indicator. We propose to use potassium tetrahydroborate KBH_4 as a reducing agent for Fe^{3+} to Fe^{2+} instead of SnCl_2 to modify a titrimetric method of total iron determination. The features of the well-known and considered methods are studied when using sintering for sample decomposition during the analysis of a large number of samples. Application of the developed method for the analysis of standard samples and technogenic materials with a high

copper content, namely, Waelz slag showed a satisfactory accuracy and reproducibility of the obtained values of the total iron content. The results obtained indicate the possibility of the application of this method to the iron determination in the samples with a high copper content without an additional step of the iron separation from copper. A high productivity of the analysis (apart from the absence of the separation stage) is achieved due to the simplicity of the reduction process occurred at room temperature, no need for the control of the added amount of the reducing agent, and the possibility of holding the solutions for a long time before the titration. These advantages along with the no need for using toxic mercury compounds during the analysis make the method attractive for the analysis of a large number of samples.

Keywords: iron; redox titration; copper; Waelz slag; potassium tetrahydridoborate.

Введение

Доля железа и сплавов на его основе в мировом производстве металлов составляет около 95 % [1]. Распространенность железа в земной коре предопределяет его нахождение в значительных количествах не только в железных рудах и отходах черной металлургии, но и в других материалах, например, в рудах и отходах цветной металлургии, сырье и продуктах строительной отрасли, химической промышленности и др. В связи с этим определение железа в различных материалах имеет важное значение для научно-исследовательской и производственной деятельности.

Несмотря на стремительное развитие рентгенофлуоресцентного анализа [2, 3] и спектральных методов с индуктивно-связанной плазмой [4, 5] для определения железа все еще используют фотометрические [6, 7], титриметрические [8] и гравиметрические [9] методики из-за их относительной простоты. Среди этих методик одной из самых распространенных является ISO 2597-1¹ (российский аналог — ГОСТ 32517²). Анализ включает разложение пробы с ее переводом в раствор, восстановление в растворе ионов железа (III) раствором SnCl_2 до Fe^{2+} и их титрование раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии индикатора — дифениламиносульфоната натрия или бария. Метод обладает высокой точностью при определении высоких содержаний железа [10], поэтому стандарт предусматривает использование этого метода для определения железа в рудах и других железосодержащих материалах в диапазоне 10 – 75 %.

В лаборатории проблем металлургии комплексных руд им. академика Бардина ИМЕТ РАН проводят многофакторные исследования физико-химических основ переработки различного сырья, в том числе железорудного и железосодержащего, анализируя этим методом исходные

материалы и продукты их переработки. При этом большое количество анализируемых проб, иногда исчисляемое десятками за рабочий день, делает важным фактором увеличение производительности анализа путем уменьшения его продолжительности. Для этой цели из трех возможных видов растворения проб по ГОСТ 32517, включающих кислотное разложение, разложение спеканием и щелочное сплавление, было выбрано разложение спеканием как наиболее эффективное при анализе большого количества образцов. Однако для проб с повышенным содержанием меди данный способ разложения проб не подходит. В работах [11, 12] сообщается о завышенных результатах при определении железа путем его восстановления хлоридом олова в присутствии повышенных содержаний меди. Согласно методике, чтобы избежать ошибки при дальнейшем определении для проб с содержанием меди более 0,1 %, предусмотрено отделение железа от меди путем его осаждения по реакции [13]:



Полученный гидроксид железа затем повторно переводят в раствор для определения железа. Этот этап требует значительных затрат ресурсов и времени и не подходит для быстрого анализа больших партий образцов.

Исходя из этого для ускорения анализа была рассмотрена возможность замены восстановителя на более подходящий реагент, который не вносит искажений в результаты анализа проб с повышенным содержанием меди. В работах [12, 13] описана методика с использованием тетрагидробората калия (KBH_4) вместо дихлорида олова, в которой медь не мешает определению железа — ее дополнительно вносят в качестве индикатора и катализатора процесса восстановления. В этих работах упомянутая методика была изучена в основном при анализе модельных растворов или после разложения проб путем щелочного сплавления.

В настоящей работе был опробован титриметрический метод определения железа с использованием KBH_4 в качестве восстановителя при анализе реальных техногенных материалов после разложения проб спеканием, результаты анализа

¹ ISO 2597-1:2006. Iron ores. Determination of total iron content. Part 1: Titrimetric method after tin (II) chloride reduction n. d. <https://www.iso.org/standard/39725.html> (дата обращения 16.04.24).

² ГОСТ 32517.1–2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего. — М.: Стандартинформ, 2014. — 10 с.

сравнили с полученными по стандартной методике ISO 2597-1.

Экспериментальная часть

В качестве контрольных образцов использовали карбонильное железо осч 13-2 ($\geq 99,98\%$ Fe) и ГСО железной руды NCS DC 14011a, содержащий 49,86 % Fe и 0,59 % Cu.

В качестве объектов анализа служили образцы вельц-клинкера цинкового производства и продуктов его магнитной сепарации. Пробы вельц-клинкера были получены от двух разных предприятий (ПАО «ЧЦЗ» и ООО «Альфатранс»), перерабатывающих пыли электросталеплавленного производства с помощью вельц-процесса, и обозначены как K1 и K2 соответственно. Содержание меди в образцах вельц-клинкера было определено с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Vista Pro (Австралия): для образцов K1 и K2 оно составило 0,61 и 0,21 % соответственно. Состав и характеристика вельц-клинкера более полно представлены в работе [14].

Обобщенное поэтапное описание используемых аналитических методик приведено в табл. 1.

Разложение спеканием для двух способов проводили одинаково в соответствии с ГОСТ 32517.1 (ISO 2597-1). Навеску анализируемого

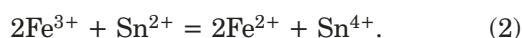
образца смешивали с реагентом для спекания до получения однородной массы, заворачивали в конденсаторную бумагу и переносили в фарфоровый тигель, в котором находился уплотненный слой 0,3 – 0,5 г оксида магния. Тигель помещали в муфельную печь и спекали при температуре 775 °С в течение 60 мин. В соответствии с методикой продолжительность спекания проб должна составлять 15 – 20 мин. В ходе предварительных испытаний было установлено, что спекание в течение указанного времени приводит к неполному сгоранию углерода в пробах вельц-клинкера и продуктах его переработки, содержащих 5 – 20 % C в виде труднорастворимого графита. В связи с этим время спекания было увеличено до 60 мин исходя из результатов термогравиметрического анализа скорости сгорания углеродных материалов [15], что привело к полному растворению проб без остатков.

В случае проведения анализа методом ISO 2597-1 спеченные образцы переносили из тиглей в конические колбы объемом 250 мл, добавляли горячую дистиллированную воду и нагревали на плите до начала кипения, далее добавляли фторид натрия и осторожно по стенке колбы приливали концентрированную соляную кислоту (36 %). Если раствор был мутным, добавляли несколько капель раствора хлорида олова (II) (100 г/л) для обесцвечивания. Раствор выдержи-

Таблица 1. Описание методик определения железа
Table 1. Description of methods for iron determination

	ISO 2597-1	Рассматриваемый способ
Стадия разложения спеканием		
Масса навески, г	0,18-0,4	
Смесь для спекания	1,5 г смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3:(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4:\text{KNO}_3 = 10:4:1$	
Температура спекания, °С	775	
Время спекания, мин	60	
Температура растворения, °С	>95	
Реагенты для растворения спека	10 мл H_2O + 0,5 г NaF	
	+ 20 мл 36 %-ной HCl	+ 20 мл 24 %-ной H_2SO_4
Реагенты для обесцвечивания раствора	1 – 5 капель SnCl_2 (100 г/л)	1 – 2 капли 37 %-ной H_2O_2
Стадия восстановления		
Температура восстановления, °С	>85	25 (комнатная)
Реагент для восстановления	SnCl_2 (100 г/л)	KBH_4 (20 г/л)
Индикатор восстановления	—	0,5 мл CuSO_4 (20 г/л)
Стадия титрования		
Маскирование избытка восстановителя	5 мл HgCl_2 (20 г/л)	—
Разбавление	Доведение до 300 мл H_2O	
Смесь кислот	30 мл смеси: 150 мл H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) + 150 мл H_3PO_4 ($\rho = 1,7$ г/мл), доведение водой до $V = 1$ л	
Индикатор титрования	1 мл $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NBaO}_3\text{S}$ (2 г/л)	
Титрант	0,01667 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,005585 г Fe/мл)	

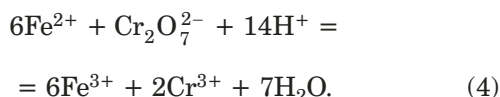
вали при температуре более 95 °С до исчезновения темноокрашенных частиц. После полного растворения в случае возможного присутствия в пробах органических веществ или значительного содержания мышьяка добавляли 5 мл раствора KMnO_4 (25 г/л) и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин для их удаления. Стенки колбы обмывали небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, далее при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания и 1 – 2 капли в избытке по реакции [16]:



После этого охлаждали полученный раствор до комнатной температуры и для окисления избытка двухвалентного олова, которое мешает определению железа, добавляли 5 мл раствора хлорида ртути (20 г/л), выдерживая в течение 5 мин до образования небольшого количества хлопьевидного осадка Hg_2Cl_2 по реакции:



Затем разбавляли раствор холодной дистиллированной водой, добавляли смесь кислот и дифениламиносульфоната бария в качестве индикатора и сразу же титровали стандартным раствором дихромата калия до перехода в конечной точке титрования бесцветной или зеленой окраски в фиолетовую по реакции:



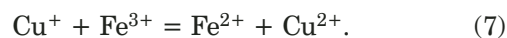
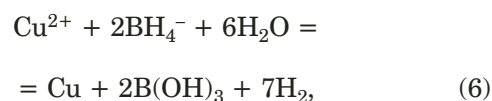
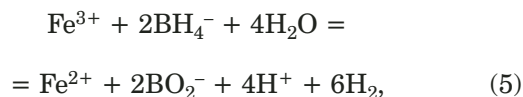
В рассматриваемом способе анализа после переноса спеченных образцов в конические колбы объемом 250 мл, добавления горячей дистиллированной воды, нагрева до кипения и добавления фторида натрия в качестве реагента для растворения использовали разбавленную серную кислоту (1:3) того же объема. Выбор серной кислоты вместо соляной вызван необходимостью избежать образования комплексов хлорида меди $\text{CuCl}_{\text{ads}}^+$ [17], присутствие которых приводит к завышенным результатам анализа. Указанное разбавление реагента было выбрано как оптимальное в связи с наивысшей скоростью растворения проб. При необходимости раствор обесцвечивали путем добавления 1 – 2 капель раствора 37 % H_2O_2 вместо раствора SnCl_2 из-за описанных выше аналогичных соображений.

После разложения и подготовки пробы раствор охлаждали до комнатной температуры, обмывали стенки колбы водой. Далее при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки добавляли 10 – 15 капель раствора

CuSO_4 (20 г/л) и по каплям — раствор KBH_4 (20 г/л) до появления устойчивых (более 5 с) темноокрашенных частиц металлической меди, что является свидетельством окончания процесса восстановления.

Чистый реактив KBH_4 синтезировали следующим образом [18]: NaBH_4 (ч) растворяли в минимальном количестве воды (57 г на 100 мл воды) и добавляли 10 %-ный стехиометрический избыток раствора KOH (93 г на 100 мл воды), выпавшие кристаллы отделяли от маточного раствора путем фильтрования с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена, промывали осадок охлажденным раствором этилового спирта и сушили при температуре 70 – 80 °С. Для приготовления раствора KBH_4 (20 г/л) 2 г KBH_4 растворяли в 100 мл водного раствора NaOH (10 г/л). Раствор стабилен в течение 24 ч при комнатной температуре [13], что связано с замедлением гидролиза KBH_4 в растворе щелочи [18].

Процесс восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} тетрагидридоборатом калия в присутствии ионов Cu^{2+} описывается реакциями [13, 19, 20]:



После исчезновения частиц металлической меди раствор разбавляли холодной дистиллированной водой, вносили смесь фосфорной и серной кислот, затем добавляли индикатор и титровали при перемешивании стандартным раствором дихромата калия аналогично методу ISO 2597-1.

В обеих методиках массовую долю железа в пробе (% Fe) определяли по формуле:

$$\% \text{Fe} = C(V_1 - V_2)K/m \cdot 100, \quad (8)$$

где V_1 — объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл; V_2 — объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, израсходованный на титрование раствора в холостом опыте, мл; C — концентрация титрованного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г Fe/мл; m — масса навески образца, г; $K = 100/(100 - A)$ — коэффициент пересчета массовой доли общего железа в его массовую долю в сухом веществе; A — определяемая по ГОСТ 23581.1 массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, %.

В контрольных опытах результат анализа записывали в виде $\% \text{Fe} \pm S_{\% \text{Fe}}$, где $S_{\% \text{Fe}}$ — средняя

квадратичная погрешность определения железа, определенная по формуле:

$$S_{\%Fe} = \%Fe \sqrt{\left(\frac{S_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{S_V}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{S_C}{C}\right)^2}, \quad (9)$$

где S_m — погрешность определения массы, г; S_V — погрешность определения объема, мл; S_C — погрешность определения титра, мл. В качестве S_m использовали значение абсолютной погрешности аналитических весов $\pm 0,001$ г, в качестве S_V — погрешность измерения бюретки $\pm 0,05$ мл, значение S_C было определено заранее как доверительный интервал титра σ_C ($P = 0,95$) с использованием карбонильного железа как анализируемого вещества и составляло $\pm 0,000008$ г/мл.

В случае анализа с использованием автоматического титратора Титрион-3 (Россия) для обеих методик раствор после добавления смеси кислот и индикатора доводили дистиллированной водой в мерных колбах до объема 400 мл, отбирали аликвоту 50 мл в мерный стакан и далее титровали при перемешивании стандартным раствором дихромата калия. Значение эквивалентного объема титранта определяли по зарегистрированной кривой титрования в точке эквивалентности, соответствующей скачкообразному изменению оптической плотности раствора [21].

Обсуждение результатов

Содержания железа в контрольных образцах в сравнении с его известными содержаниями в карбонильном железе и ГСО представлены в табл. 2.

Как следует из приведенных данных, результат анализа карбонильного железа при использо-

вании обеих методик совпал с ожидаемым. Для ГСО с повышенным содержанием меди рассматриваемая методика показала хорошую сходимость с ожидаемым значением, тогда как при использовании ISO 2597-1 результат получился завышенным. В табл. 3 приведены содержания железа в образцах вельц-клинкера, полученные при использовании двух разных методик.

Как видно из табл. 3, полученные значения для образца K2 с использованием разных методик оказались близки с пересечением доверительных интервалов. Эти данные свидетельствуют об отсутствии значимого искажения результатов при применении методики ISO 2597-1, когда содержание меди незначительно превышает допустимые значения (0,1 %). Разница в полученных средних значениях содержания для образца K1 оказалась выше, и среднее значение для методики ISO не попадает в доверительный интервал для рассматриваемого способа. При этом доверительный интервал для способа ISO 2597-1 достаточно велик за счет существенного размаха значений и включает в себя результат, полученный по рассматриваемой методике. Следует отметить примерно двукратно большее значение размаха при использовании ISO 2597-1 для обоих образцов, что свидетельствует о меньшей стабильности значений и может косвенно указывать на искажение результатов анализа при некоторых измерениях, а также высокую воспроизводимость результатов при использовании рассматриваемой методики.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого способа для анализа проб с повышенным содержанием меди за счет хорошей воспроизводимости и точности результатов, тогда как применение ISO 2597-1 при анализе таких образцов без дополни-

Таблица 2. Содержание Fe в контрольных образцах, %
Table 2. Fe content in control samples, %

Контрольный образец	Ожидаемое значение	ISO 2597-1	Рассматриваемый способ
Железо карбонильное ОСЧ 13-2	99,98	99,87 ± 0,54	100,03 ± 0,54
Железная руда NCS DC 14011a (0,59 % Cu)	49,86	50,87 ± 0,29	49,94 ± 0,29

Таблица 3. Содержание Fe в анализируемых образцах вельц-клинкера, %
Table 3. Fe content in Waelz slag samples, %

Образец	Метод	Содержание меди, % Cu	Количество измерений, n	Среднее значение, $\bar{x}$	Доверительный интервал при $P = 0,95, \sigma$	Размах, $R = x_{\max} - x_{\min}$
K1	ISO 2597-1	0,61	14	24,16	±0,34	1,97
K1	Рассматриваемый	0,61	13	23,87	±0,17	0,98
K2	ISO 2597-1	0,21	12	30,36	±0,22	1,27
K2	Рассматриваемый	0,21	20	30,47	±0,07	0,62

Таблица 4. Сравнительная характеристика ISO 2597-1 и рассматриваемого способа определения железа с использованием KBH_4 в качестве восстановителя**Table 4.** Comparative characteristics of ISO 2597-1 and considered method of iron determination using KBH_4 as a reducing agent

Стадия анализа	ISO 2597-1	Рассматриваемый способ
Предварительное удаление меди при ее содержании $>0,1\%$	Требуется	Не требуется
Использование концентрированной HCl для растворения проб	Требуется	Не допускается
Температура процесса восстановления, близкая к температуре кипения ($>90\text{ }^\circ\text{C}$)	Требуется	Не требуется
Контроль объема добавляемого восстановителя	Требуется	Не требуется
Удаление избытка восстановителя токсичным соединением ртути	Требуется	Не требуется
Необходимость немедленного титрования после удаления избытка восстановителя	Требуется	Не требуется

тельного этапа отделения железа от меди приводит к ошибкам.

Кроме потребности в дополнительном этапе отделения железа от меди, одним из других важных недостатков метода ISO 2597-1 является использование для маскирования избытка восстановителя токсичного раствора хлорида ртути (II) [22], что вызывает необходимость утилизировать полученные после анализа ртутьсодержащие растворы. Был разработан ряд методик с использованием менее токсичных растворов, самой известной из которых является ISO 2597-2³, где наряду с SnCl_2 в качестве восстановителя используют раствор TiCl_3 , а избыток восстановителя удаляют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или HClO_4 . Но данный способ без стадии осаждения по реакции (1) также не может быть использован при повышенном содержании меди из-за ее каталитического действия на окисление титана в растворе [13]. Наши исследования показывают, что при анализе образцов с содержанием $\text{Cu} > 0,1\%$ на этапе восстановления Fe^{3+} при добавлении индикатора индигокармина визуальное определение изменения цвета раствора осложнено. Кроме того, методика ISO 2597-2 является трудоемкой из-за необходимости точного отслеживания объема добавляемого восстановителя и реагентов для удаления его избытка. Описано также использование для восстановления металлического цинка [23] и серебра [24], но эти способы тоже являются весьма трудоемкими.

К главным преимуществам рассматриваемого способа с использованием в качестве восстановителя KBH_4 относятся отсутствие влияния ионов меди на определение железа в растворах серной кислоты и необходимости нагрева при восстановлении до температуры, близкой к температуре кипения [12]. Кроме того, следует отметить, что в способе ISO 2597-1 после восстановления, добав-

ления раствора HgCl_2 и выдержки длительностью 5 мин растворы необходимо титровать сразу же, что существенно влияет на производительность анализа большого количества проб, особенно если сотрудник проводит анализ в одиночку. В противоположность этому, в рассматриваемом способе раствор остается пригодным для титрования до 300 мин после восстановления без влияния на точность анализа [12]. Маскирование избытка тетрагидридобората калия не требуется, так как он не влияет на определение железа, поэтому точность при добавлении восстановителя не нужна, что ускоряет проведение анализа. Сравнительная характеристика методов представлена в табл. 4.

Как следует из табл. 4, единственным уменьшающим производительность анализа недостатком рассматриваемого способа является невозможность использования соляной кислоты для разложения проб. Лабораторная практика показала, что при использовании только серной кислоты скорость разложения проб обычно низка и в зависимости от состава разлагаемых проб в определенной степени меньше, чем при использовании соляной кислоты (как в способе ISO 2597-1). Для ускорения процесса разложения пробовали добавление азотной кислоты, однако она влияет на процесс титрования, взаимодействуя с индикатором [25]. Лучшим решением для ускорения перевода образцов в раствор оказалось добавление по каплям H_2O_2 в ходе разложения, что значительно увеличило его скорость и не влияло на результаты анализа. В случае легко-растворимых проб производительность анализа с использованием тетрагидридобората калия в качестве восстановителя значительно выше по сравнению со способом ISO 2597-1 за счет простоты проведения восстановления. Для анализа труднорастворимых проб целесообразно ускорение растворения в установках микроволнового разложения [26].

По результатам анализа нескольких сотен образцов было установлено, что временные затра-

³ ISO 2597-2:2008. Iron ores. Determination of total iron content. Part 2: Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction n.d. <https://www.iso.org/standard/43731.html> (дата обращения 16.04.24).

ты на проведение определения общего железа для проб доменных пылей и шламов в соответствии с ISO 2597-1, для которых не требовалось предварительное удаление меди, и рассматриваемым способом практически одинаковы. Для проб вельц-клинкера ввиду необходимости предварительного удаления меди по ISO 2597-1 рассматриваемый способ является значительно более производительным.

Заключение

Результаты исследования титриметрического определения общего железа после разложения проб спеканием на основе методики ISO 2597-1 с использованием тетрагидридобората калия KBH_4 в качестве восстановителя Fe^{3+} до Fe^{2+} вместо SnCl_2 перед титрованием показали значительные преимущества рассматриваемого способа. Высокие производительность, точность и воспроизводимость анализа, а также отсутствие необходимости применения токсичных соединений ртути делают рассматриваемый способ привлекательным для анализа большого количества проб. Это особенно важно при решении текущих производственных вопросов о применении тех или иных техногенных материалов в металлургической технологии.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00507, <https://rscf.ru/project/24-23-00507>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim J., Sovacool B. K., Bazilian M., et al. Decarbonizing the iron and steel industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options / *Energy Res. Soc. Sci.* 2022. Vol. 89. 102565. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102565
2. Sitko R., Zawisza B., Krzykowski T., Malicka E. Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spectrometry following selective dissolution / *Talanta*. 2009. Vol. 77. N 3. P 1105 – 1110. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.08.019
3. Ревенко А. Г., Пашкова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / *Журн. аналит. химии*. 2023. Т. 78. № 11. С. 980 – 1001. DOI: 10.31857/S0044450223110130
4. Katakam L. N. R., Aboul-Enein H. Y. Elemental Impurities Determination by ICP-AES / ICP-MS: A review of Theory, Interpretation of Concentration Limits, Analytical Method Development Challenges and Validation Criterion for Pharmaceutical Dosage Forms / *Curr. Pharm. Anal.* 2020. Vol. 16. N 4. P. 392 – 403. DOI: 10.2174/1573412915666190225160512
5. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л., Романов С. Н., Качин С. В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 6. С. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
6. Khan S., Dashora R., Goswami A. K., Purohit D. N. Review of spectrophotometric methods for determination of iron / *Rev. Anal. Chem.* 2004. Vol. 23. N 1. P 1 – 74. DOI: 10.1515/revac.2004.23.1.1
7. Jurayev R. S., Choriev A. U., Qaxxorov N. T. The Photometric Determination of Iron(III) with 2-Naphthylcarboxymethylene Citrate / *Eng. Proc.* 2023. Vol. 48. N 1. 49. DOI: 10.3390/CSAC2023-14878
8. Baral A., Pesce S., Yorkshire A. S., et al. Characterisation of iron-rich cementitious materials / *Cem. Concr. Res.* 2024. Vol. 177. 107419. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107419
9. Adlim M., Khaldun I., Rahmi M., et al. Determination of iron content within iron sands from Lampanah-Lengah estuary using various analytical methods / *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 348. N 1.012007. DOI: 10.1088/1755-1315/348/1/012007
10. Mohite B. V. Iron Determination — A Review of Analytical Methods / *Asian J. Res. Chem.* 2011. Vol. 4. N 3. P 348 – 361.
11. Кропшкينا А. Б., Столярова И. А., Бунакова Н. Ю. и др. Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье. — М.: Недра, 1983. — 184 с.
12. Yang X. J. A rapid and mercury pollution-free redoximetry determination of total iron in copper ore / *Talanta*. 1994. Vol. 41. N 11. P 1815 – 1819. DOI: 10.1016/0039-9140(94)E0116-9
13. Hu H., Tang Y., Ying H., et al. The effect of copper on iron reduction and its application to the determination of total iron content in iron and copper ores by potassium dichromate titration / *Talanta*. 2014. Vol. 125. P 425 – 431. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.03.008
14. Grudinsky P. I., Zinoveev D. V., Dyubanov V. G., Kozlov P. A. State of the Art and Prospect for Recycling of Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. N 5. P 1220 – 1226. DOI: 10.1134/S2075113319050071
15. Murakami K., Sugawara K., Kawaguchi T. Analysis of Combustion Rate of Various Carbon Materials for Iron Ore Sintering Process / *ISIJ Int.* 2013. Vol. 53. N 9. P 1580 – 1587. DOI: 10.2355/isijinternational.53.1580
16. Mohassab Y., Elzohiery M., Chen F., Sohn H. Y. Determination of total iron content in iron ore and DRI: Titrimetric method versus ICP-OES analysis / *EPD Congress 2016* / Allanore A., Bartlett L., Wang C., Zhang L., Lee J. (eds). — Cham: Springer, 2016. P 125 – 133. DOI: 10.1007/978-3-319-48111-1_15
17. Itagaki M., Tagaki M., Mori T., Watanabe K. Active dissolution mechanisms of copper in acidic solutions containing sodium fluoride / *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38. N 4. P 601 – 610. DOI: 10.1016/0010-938X(95)00149-E
18. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. — М.: Химия, 1969. — 676 с.
19. Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipanyis G. C. Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles / *Langmuir*. 1994. Vol. 10. N 12. P 4726 – 4730. DOI: 10.1021/la00024a055
20. Shen J., Li Z., Chen Y. Preparation of Fe – B ultrafine amorphous alloy particles by the reaction of ferric chloride and potassium borohydride in aqueous solution / *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. Vol. 13. P 1208 – 1210. DOI: 10.1007/BF00241014
21. Кулагина Е. С., Фокина Л. С. Применение весового автоматического титратора «Титрион» при аттестации стандартных образцов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 54 – 56. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-54-56
22. Cappelletti S., Piacentino D., Fineschi V., et al. Mercuric chloride poisoning: symptoms, analysis, therapies, and autoptic

- findings. A review of the literature / *Crit. Rev. Toxicol.* 2019. Vol. 49. N 4. P. 1 – 13. DOI: 10.1080/10408444.2019.1621262
23. **Kaufman S., DeVoe H.** Iron Analysis by Redox Titration: A General Chemistry Experiment / *J. Chem. Educ.* 1988. Vol. 65. N 2. P. 183. DOI: 10.1021/ed065p183
 24. **Bhargava O. P., Alexiou A., Hines W. G.** Rapid method for total iron determination in iron ores, sinter and related materials without use of mercury compounds / *Talanta.* 1978. Vol. 25. N 6. P. 357 – 358. DOI: 10.1016/0039-9140(78)80143-X
 25. **Kolthoff I. M., Noponen G. E.** Diphenylamine Sulfonic Acid as a Reagent for the Colorimetric Determination of Nitrates / *J. Am. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. N 4. P. 1448 – 1453. DOI: 10.1021/ja01331a019
 26. **Курбакова И. В., Торопченова Е. С.** Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. № 6. С. 524 – 534. DOI: 10.7868/S0044450213060091
- ## REFERENCES
1. **Kim J., Sovacool B. K., Bazilian M., et al.** Decarbonizing the iron and steel industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options / *Energy Res. Soc. Sci.* 2022. Vol. 89. 102565. DOI: 10.1016/j.erss.2022.102565
 2. **Sitko R., Zawisza B., Krzykowski T., Malicka E.** Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spectrometry following selective dissolution / *Talanta.* 2009. Vol. 77. N 3. P. 1105 – 1110. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.08.019
 3. **Revenko A. G., Pashkova G. V.** X-ray fluorescence spectrometry: current status and prospects of development / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 11. P. 1452 – 1458. DOI: 10.1134/s1061934823110072
 4. **Katakam L. N. R., Aboul-Enein H. Y.** Elemental Impurities Determination by ICP-AES / ICP-MS: A review of Theory, Interpretation of Concentration Limits, Analytical Method Development Challenges and Validation Criterion for Pharmaceutical Dosage Forms / *Curr. Pharm. Anal.* 2020. Vol. 16. N 4. P. 392 – 403. DOI: 10.2174/1573412915666190225160512
 5. **Karimova T. A., Buchbinder G. L., Romanov N., Kachin S. V.** Analysis of iron ores by ICP-AES / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 20 – 24 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
 6. **Khan S., Dashora R., Goswami A. K., Purohit D. N.** Review of spectrophotometric methods for determination of iron / *Rev. Anal. Chem.* 2004. Vol. 23. N 1. P. 1 – 74. DOI: 10.1515/revac.2004.23.1.1
 7. **Jurayev R. S., Choriev A. U., Qaxxorov N. T.** The Photometric Determination of Iron(III) with 2-Naphthylcarboxymethylene Citrate / *Eng. Proc.* 2023. Vol. 48. N 1. 49. DOI: 10.3390/CSAC2023-14878
 8. **Baral A., Pesce S., Yorkshire A. S., et al.** Characterisation of iron-rich cementitious materials / *Cem. Concr. Res.* 2024. Vol. 177. 107419. DOI: 10.1016/j.cemconres.2023.107419
 9. **Adlim M., Khaldun I., Rahmi M., et al.** Determination of iron content within iron sands from Lampanah-Lengah estuary using various analytical methods / *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 348. N 1.012007. DOI: 10.1088/1755-1315/348/1/012007
 10. **Mohite B. V.** Iron Determination — A Review of Analytical Methods / *Asian J. Res. Chem.* 2011. Vol. 4. N 3. P. 348 – 361.
 11. **Kroshkina A. B., Stolyarova I. A., Bunakova N. Yu., et al.** Determination of titanium, vanadium, chromium and iron-group elements in mineral raw materials. — Moscow: Nedra, 1983. — 184 p. [in Russian].
 12. **Yang X. J.** A rapid and mercury pollution-free redoximetry determination of total iron in copper ore / *Talanta.* 1994. Vol. 41. N 11. P. 1815 – 1819. DOI: 10.1016/0039-9140(94)E0116-9
 13. **Hu H., Tang Y., Ying H., et al.** The effect of copper on iron reduction and its application to the determination of total iron content in iron and copper ores by potassium dichromate titration / *Talanta.* 2014. Vol. 125. P. 425 – 431. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.03.008
 14. **Grudinsky P. I., Zinoveev D. V., Dyubanov V. G., Kozlov P. A.** State of the Art and Prospect for Recycling of Wael Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing / *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. N 5. P. 1220 – 1226. DOI: 10.1134/S2075113319050071
 15. **Murakami K., Sugawara K., Kawaguchi T.** Analysis of Combustion Rate of Various Carbon Materials for Iron Ore Sintering Process / *ISIJ Int.* 2013. Vol. 53. N 9. P. 1580 – 1587. DOI: 10.2355/isijinternational.53.1580
 16. **Mohassab Y., Elzohiery M., Chen F., Sohn H. Y.** Determination of total iron content in iron ore and DRI: Titrimetric method versus ICP-OES analysis / *EPD Congress 2016 / Allanore A., Bartlett L., Wang C., Zhang L., Lee J. (eds). — Cham: Springer, 2016. P. 125 – 133. DOI: 10.1007/978-3-319-48111-1_15*
 17. **Itagaki M., Tagaki M., Mori T., Watanabe K.** Active dissolution mechanisms of copper in acidic solutions containing sodium fluoride / *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38. N 4. P. 601 – 610. DOI: 10.1016/0010-938X(95)00149-E
 18. **Zhigach A. F., Stasinevich D. S.** Chemistry of hydrides. — Moscow: Khimiya, 1969. — 676 p [in Russian].
 19. **Glavee G. N., Klabunde K. J., Sorensen C. M., Hadjipapanayis G. C.** Borohydride Reduction of Nickel and Copper Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Controllable Chemistry Leading to Nanoscale Metal and Metal Boride Particles / *Langmuir.* 1994. Vol. 10. N 12. P. 4726 – 4730. DOI: 10.1021/la00024a055
 20. **Shen J., Li Z., Chen Y.** Preparation of Fe – B ultrafine amorphous alloy particles by the reaction of ferric chloride and potassium borohydride in aqueous solution / *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. Vol. 13. P. 1208 – 1210. DOI: 10.1007/BF00241014
 21. **Kulagina E. S., Fokina L. S.** The use of a weight automatic titrator «Titron» in the certification of the reference materials / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 54 – 56 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-54-56
 22. **Cappelletti S., Piacentino D., Fineschi V., et al.** Mercuric chloride poisoning: symptoms, analysis, therapies, and autoptic findings. A review of the literature / *Crit. Rev. Toxicol.* 2019. Vol. 49. N 4. P. 1 – 13. DOI: 10.1080/10408444.2019.1621262
 23. **Kaufman S., DeVoe H.** Iron Analysis by Redox Titration: A General Chemistry Experiment / *J. Chem. Educ.* 1988. Vol. 65. N 2. P. 183. DOI: 10.1021/ed065p183
 24. **Bhargava O. P., Alexiou A., Hines W. G.** Rapid method for total iron determination in iron ores, sinter and related materials without use of mercury compounds / *Talanta.* 1978. Vol. 25. N 6. P. 357 – 358. DOI: 10.1016/0039-9140(78)80143-X
 25. **Kolthoff I. M., Noponen G. E.** Diphenylamine Sulfonic Acid as a Reagent for the Colorimetric Determination of Nitrates / *J. Am. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. N 4. P. 1448 – 1453. DOI: 10.1021/ja01331a019
 26. **Kubrakova I. V., Tоропченова Е. С.** Microwave sample preparation for geochemical and ecological studies / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 6. P. 467 – 476. DOI: 10.1134/S1061934813060099

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-32-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАЗОРОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАГРЕВАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© **Николай Григорьевич Филиппенко***, **Эмиль Физули-Оглы Фарзалиев**

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

*Статья поступила 21 января 2024 г. Поступила после доработки 20 марта 2024 г.
Принята к публикации 23 мая 2024 г.*

Среди причин браковки изделий из полимерных материалов, изготовленных с использованием ВЧ-электротермии, важное место занимает отсутствие или неточность имеющихся справочных данных по режимам обработки. Неточности таких электрофизических параметров, как тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и диэлектрическая проницаемость (ϵ) образуются вследствие неучета влияния зазоров в гранулированных многокомпонентных полимерных материалах и технологической системе, а также за счет субъективных факторов процесса контроля. В работе представлены результаты исследования влияния зазоров технологической системы на электрофизические параметры полимерных и композитных материалов. Исследовали образцы из гранулированных материалов: полипропилена марки «Бимодал» и стабилизирующей добавки «Баско». Материалы применяют для изготовления стойких к ультрафиолетовому воздействию пленок, используемых для упаковки. Показано, что при определении электрофизических параметров полимерных материалов, их многокомпонентных смесей и оптимальной частоты ВЧ-воздействия наиболее приемлем резонансный метод с возможностью использования двух- и трехэлектродной системы. Приведены уточненные (с учетом влияния зазоров) электрофизические данные для исследуемых материалов при электромагнитном воздействии (частота 27,12 МГц) и нагреве до 120 °С. При сравнении полученных данных со значениями показателей без учета влияния зазоров выявлено, что их разница достигает 12 (для $\tan \delta$) и 9 % (для ϵ) от их абсолютной величины. При этом наибольшее влияние на эффективность нагрева оказывает $\tan \delta$. Оптимальная температура нагрева полимеров, при которой $\tan \delta$ достигает максимального значения, составляет 50 °С. Полученные результаты могут быть использованы для повышения качества производимых из широкого ассортимента многокомпонентных полимерных и композитных материалов изделий при оптимизации режимов их электротермической обработки.

Ключевые слова: повышение точности; электрофизические свойства технологические зазоры; высокочастотная сушка; технологические смеси полимеров.

STUDY OF THE EFFECT OF TECHNOLOGICAL CLEARANCES ON ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF HEATED POLYMER MATERIALS

© **Nikolay G. Filippenko***, **Emil F. Farzaliyev**

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

Received January 21, 2024. Revised March 20, 2024. Accepted May 23, 2024.

Among the reasons for the rejection of products made of polymer materials manufactured using HF electrothermy, an important place is occupied by the lack of available reference data on the modes of their

processing. The inaccuracy of some electrical parameters, e.g., the dielectric loss tangent ($\tan \delta$) and the dielectric constant (ϵ) are attributed to neglecting the effect of gaps in granular multicomponent polymer materials or technological system, as well as subjective factors of the control process. We present the results of studying the impact of gaps of a technological system on the electrophysical parameters of polymer and composite materials. We studied samples of granular materials “Bimodal polypropylene” and “Basco” stabilizing additive which are used in production of UV-resistant films for packaging. It is shown that a resonance method with the possibility of using two- and three-electrode system is most appropriate when determining the electrophysical parameters of polymer materials, their multicomponent mixtures and the optimal frequency of exposure. Refined (determined with allowance for gaps) electrophysical data for the materials under study obtained at a frequency of 27.12 MHz and heating to 120°C are presented. Comparison of the results obtained with and without taking into account the impact of gaps revealed that the difference reaches up to 12 (for $\tan \delta$) and 9% (for ϵ) of their absolute value. Note that the parameter $\tan \delta$ has the greatest effect on the heating efficiency. The optimal temperature of polymer heating at which $\tan \delta$ reaches the maximum value is 50°C. The results obtained can be used to improve the quality of products produced from a wide range of multicomponent polymer and composite materials by optimizing the modes of their electrothermal processing.

Keywords: increasing accuracy; electrical properties; technological air gaps; high frequency drying; technological polymer mixtures.

Введение

Эффективность метода диэлектрического нагрева полимерных и композитных материалов и изделий из них при использовании высокочастотного (ВЧ) поля общепризнана [1 – 9]. Тем не менее процент брака изделий, выполненных из полимерных материалов с использованием ВЧ-обработки, достигает 18 % [2 – 5]. Основная причина — отсутствие достоверных данных по показателям электрофизических параметров полимерных материалов, необходимых при выборе оптимальных технологических режимов электротермической обработки.

При выборе режимов ВЧ-обработки изделий из полимеров при организации технологического процесса электротермии применяют такие критерии, как тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и диэлектрическая проницаемость материалов (ϵ). С их помощью рассчитывают удельную мощность ($P_{уд}$), выделяемую нагреваемым полимером (внутренние источники тепла):

$$P_{уд} = 5,53 \cdot 10^{-11} E^2 f \epsilon \tan \delta, \quad (1)$$

где E — напряженность электрического поля; f — частота поля; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость; $\tan \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь.

Отметим, что точное определение $\tan \delta$ и ϵ материала позволяет оптимизировать технологический ВЧ-нагрев, установив режимы обработки с заранее выбранными показателями напряженности электрического поля и его частоты.

В таблице приведены диапазоны частот электротермического оборудования, на рис. 1 — снижение интенсивности выделяемой мощности и глубины проникновения ВЧ-излучения в материал с увеличением частоты.

Видно, что с ростом частоты с 27,12 до 2450 МГц напряженность поля и глубина про-

никновения электромагнитного поля в материал понижаются с 20,74 до 2,18 В/м и с 29,34 до 0,32 м соответственно.

Поскольку полимерные материалы в процессе приготовления многокомпонентных технологических смесей состоят из гранул, зазоры между которыми заполнены воздухом, значимость контроля электрофизических параметров возрастает. Принято считать, что тангенс угла диэлектрических потерь воздуха настолько невелик, что обычно его рассматривают как идеальный диэлектрик — вещество, не поглощающее и не отражающее энергию электромагнитных волн. Однако значение $\tan \delta$ воздуха и тем более воздушной смеси с частицами полимеров и газов, выделяемых ими, зависит от температуры и частоты электромагнитного поля. Показатель диэлектрических потерь может меняться более чем в 3 раза (с 0,0004 до 0,0014), что влияет на динамику нагрева полимера при ВЧ-электротермии.

Учитывая низкую теплопроводность полимеров и их способность менять электрофизические параметры в широких пределах [1, 2, 6], можно заключить, что максимальная скорость ВЧ-нагрева (которая чаще всего в технологических процессах — критерий эффективности) не всегда

Диапазоны частот электротермического оборудования
Frequency ranges of electrothermal equipment

Диапазон частот	f , МГц	Основные применения
ВЧ	27,12 ± 0,16	ВЧ-нагрев
ОВЧ	40,68 ± 0,02	ОВЧ-нагрев
УВЧ	433,92 ± 0,87	УВЧ-нагрев
	866 ± 4	
	915 ± 25	
	2375 ± 50	
СВЧ	2450 ± 50	СВЧ-нагрев

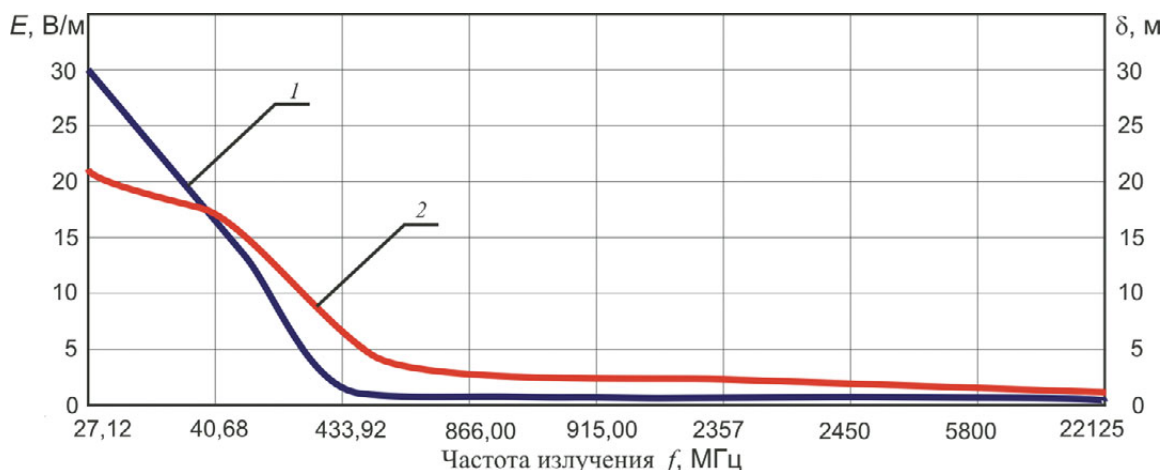


Рис. 1. Частотные зависимости выделяемой мощности E (1) и глубины δ (2) проникновения излучения в полипропилен при ВЧ-нагреве

Fig. 1. Frequency dependences of the emitted power E (1) and the depth δ (2) of radiation penetration into polypropylene during high frequency heating

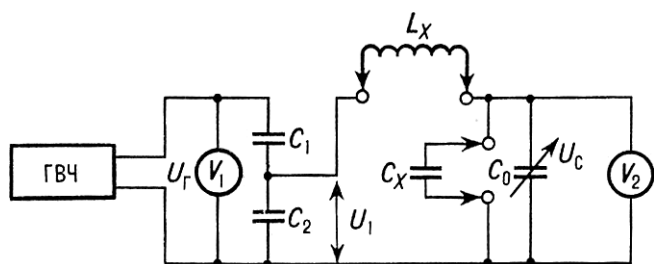


Рис. 2. Принципиальная схема измерителя добротности: ГВЧ — перестраиваемый генератор колебаний высокой частоты; V_i — встроенный вольтметр для контроля уровня выходного напряжения U_r ; C_1 , C_2 — конденсаторы емкостного делителя напряжения; U_i — входное напряжение на измерительном контуре $L_x - C_x - C_0$; V_2 — индикатор резонанса; U_c — напряжение на образцовом конденсаторе C_0 измерительного контура

Fig. 2. Schematic diagram of a quality factor meter: HFG — tunable high-frequency generator; V_i — built-in voltmeter for monitoring the output voltage level U_r ; C_1 , C_2 — capacitors of the capacitive voltage divider; U_i — input voltage on the measuring circuit $L_x - C_x - C_0$; V_2 — resonance indicator; U_c — the voltage on the reference capacitor C_0 of the measuring circuit

приводит к желаемому результату. В ряде случаев такой режим нагрева может привести к локальному перегреву поверхности материала (скин-эффекту) и его разрушению.

Цель работы — исследование влияния зазоров технологической системы на электрофизические параметры полимерных и композитных материалов при определении режимов их электротермической обработки.

Материалы, методика, оборудование

Наряду с существующими способами определения тангенса угла диэлектрических потерь (методы S -параметров, перемещения конденса-

тора, балансного моста) широко применяют резонансный метод, который для измерения диэлектрических характеристик материалов в низко- и высокотемпературных условиях предполагает использование резонаторов [2, 7, 8]. В связи с этим наибольшее распространение при определении электрофизических показателей полимерных материалов получили измерители добротности. Например, Q -метр (модель ВМ-560) прост в использовании, обладает малыми потерями энергии за период колебания (рис. 2).

Для расчета электрофизических параметров материалов предварительно определяют увеличение емкости измерительного конденсатора, обусловленное диэлектриком:

$$C_x = C_1 - C_2, \quad (2)$$

где C_1 , C_2 — емкости измерительного конденсатора без и для контура с образцом.

Относительную диэлектрическую проницаемость материала и тангенс угла диэлектрических потерь вычисляют по формулам:

$$\varepsilon = (C_x d) / (\varepsilon_0 S), \quad (3)$$

где d — расстояние между электродами; $\varepsilon_0 = 1/(36\pi) \cdot 10^{-9}$ — электрическая постоянная; S — площадь электрода;

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1 Q_2} \frac{C_1}{C_x}, \quad (4)$$

где Q_1 , Q_2 — запасы энергии колебаний по сравнению с потерями за один период и по сравнению с потерями за один период для контура с об-

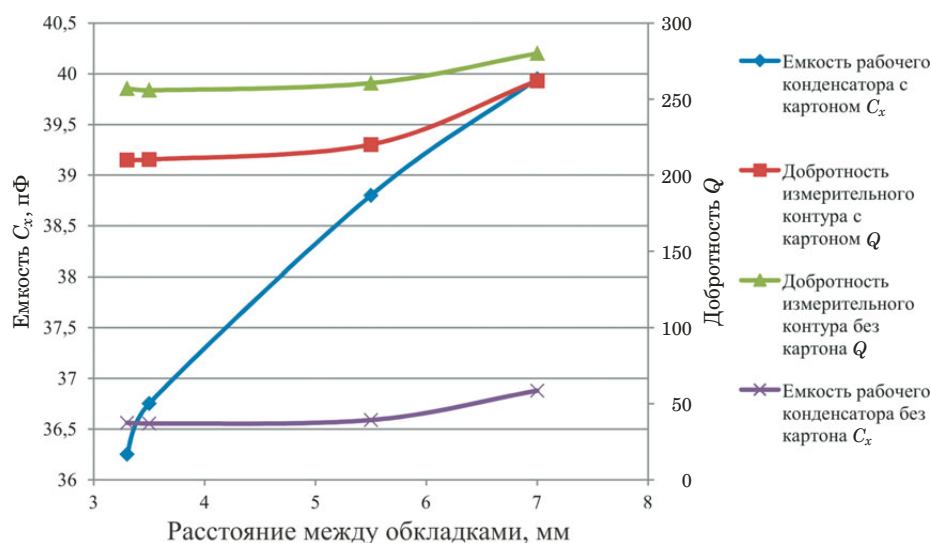


Рис. 3. Зависимости емкости C_x и добротности Q измерительного контура воздушного конденсатора от расстояния между обкладками

Fig. 3. Dependences of the capacitance C_x and Q -factor of the measuring circuit of the air capacitor on the distance between plates

разцом; C_1 — емкость измерительного конденсатора; C_x — увеличение емкости измерительного конденсатора, обусловленное диэлектриком.

Заметим, что, несмотря на ограниченность диапазона генерируемых частот данного оборудования (до 30 МГц), резонансный метод с двухэлектродной системой можно использовать в расширенном диапазоне частот (вплоть до 1 ГГц) [9 – 15]. Кроме того, ряд диапазонов частот, используемых в промышленной электротермии, на которые распространяются нормативные требования по определению электрофизических свойств полимерных материалов, оказываются неохваченными. Использование резонансных методов при измерении электрофизических параметров на частоте 27,12 МГц с применением измерителей добротности не противоречит рекомендуемым требованиям.

Несмотря на использование полимеров в разных отраслях промышленности, основное направление их применения (более 70 %) — упаковка [6, 15 – 19]. Влияние воздушных зазоров на электрофизические параметры полимеров в составе технологической смеси исследовали на образцах, применяемых при производстве упаковочной пленки с повышенными требованиями к ультрафиолетовому воздействию: полипропилен марки «Бимодал» и полимерной стабилизирующей добавки на основе оксида титана марки «Баско». В качестве термоизолирующих прокладок использовали электроизоляционный картон марки ЭВТ (толщина — 0,42 мм). Температурный диапазон нагрева (18 – 120 °C) выбирали в соответствии с технологической операцией электротермической сушки, проводимой при условии

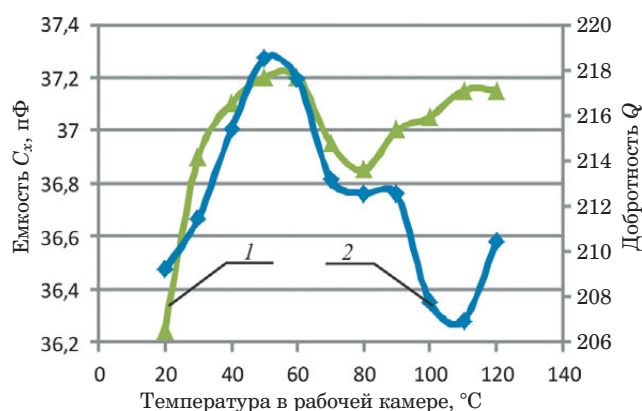


Рис. 4. Зависимости емкости C_x (1) и добротности Q (2) параметров воздушной смеси, находящейся в измерительном контуре, от температуры в рабочей камере при расстоянии между обкладками конденсатора $h = 3,3$ мм

Fig. 4. Dependences of the capacity C_x (1) and the quality factor Q (2) of the parameters of the air mixture in the measuring circuit on the temperature in the working chamber at a distance between the capacitor plates $h = 3.3$ mm

недостижения момента расплава или деструкции используемых материалов.

Обсуждение результатов

Проведенные испытания показали, что на емкость рабочего конденсатора и добротность контура, в которую он включен, основное влияние оказывает картон, входящий в состав технологической системы (рис. 3). Присутствие воздушных зазоров оказывает незначительное воздействие на измеряемые параметры контура, и при постоянной температуре им можно пренебречь.

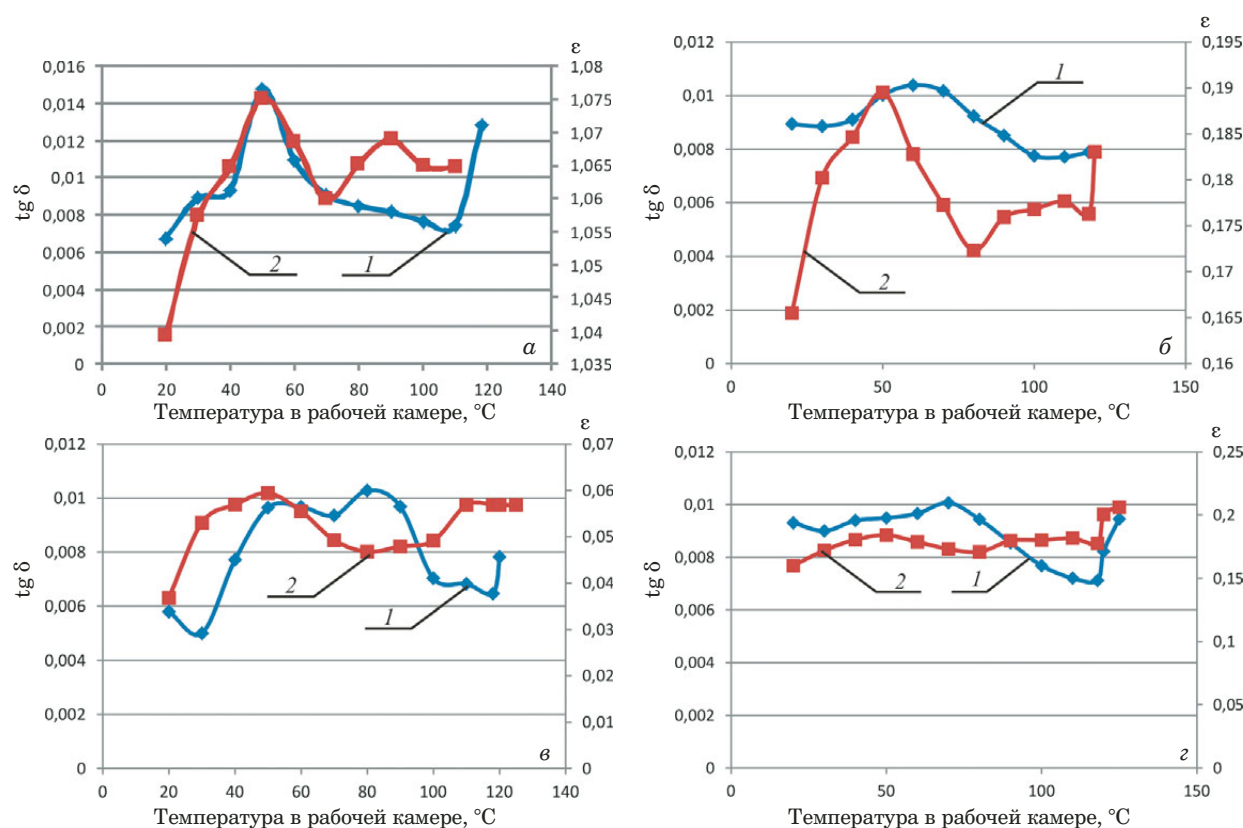


Рис. 5. Температурные зависимости ε (1) и $\tan \delta$ (2) полипропилена марки «Бимодал» (а, в) и полимерной стабилизирующей добавки марки «Баско» (б, г) с учетом влияния воздушной смеси в составе технологической системы и без учета этого влияния соответственно

Fig. 5. Temperature dependences ε (1) and $\tan \delta$ (2) of polypropylene “Bimodal” (a, c) and polymer stabilizing additive “Basco” (b, d) with and without taking into account the effect of the air mixture in the technological system, respectively

Обработка полимерных материалов сопровождается их нагревом, поэтому диэлектрические свойства воздушной составляющей технологической системы анализировали также в зависимости от температуры.

Натурные испытания по определению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полимеров с учетом влияния воздушной составляющей, входящей в состав технологической смеси, проводили в соответствии с ГОСТ 22372–2015. Использовали по 15 образцов каждого материала. Это позволило провести три серии экспериментов.

Анализ изменения диэлектрических свойств воздушной составляющей показал, что нагрев оказывает влияние на добротность контура и емкость рабочего конденсатора (рис. 4). Значения и динамику этих параметров следует учитывать при определении электрофизических показателей полимерных материалов.

Отметим, что под воздушной составляющей технологической системы понимается не только наличие воздуха в чистом виде, но и содержащаяся в нем газопылевая смесь, образующаяся при контакте полимеров друг с другом и частями технологической системы. Таким образом, моде-

лируется ситуация, наиболее схожая с производственными условиями.

На рис. 5 представлены температурные зависимости полученных электрофизических показателей полимеров с учетом меняющихся параметров воздушной смеси, находящейся в зазорах технологической системы.

Сравнение с используемыми на практике электрофизическими показателями, рассчитанными без учета влияния воздушной смеси в составе технической системы, показывает, что отклонения в значениях тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости для материалов «Бимодал» и «Баско» на частоте 27,12 МГц с нагревом технологического устройства до 120 °С достигают 12 и 9 % от их абсолютной величины.

Аппроксимация полученных данных дала возможность определить зависимости $\tan \delta$ и ε от температуры нагрева с учетом зазоров в составе смеси:

для «Бимодал»

$$\begin{aligned} \tan \delta = & 2 \cdot 10^{-12} T^6 - 9 \cdot 10^{-10} T^5 + 2 \cdot 10^{-7} T^4 - \\ & - 1 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,0006 T^2 - 0,0117 T + 0,0979, \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,8097, \quad (5)$$

$$\varepsilon = -1 \cdot 10^{-10}T^5 + 4 \cdot 10^{-8}T^4 - 4 \cdot 10^{-6}T^3 + \\ + 0,0001T^2 - 0,0003T + 1,0115,$$

$$R^2 = 0,9009, \quad (6)$$

для «Баско»

$$\operatorname{tg} \delta = 2 \cdot 10^{-12}T^6 - 9 \cdot 10^{-10}T^5 + 2 \cdot 10^{-7}T^4 - \\ - 1 \cdot 10^{-5}T^3 + 0,0006T^2 - 0,0117T + 0,0979,$$

$$R^2 = 0,8095, \quad (7)$$

$$\varepsilon = -1 \cdot 10^{-10}T^5 + 4 \cdot 10^{-8}T^4 - 4 \cdot 10^{-6}T^3 + \\ + 0,0001T^2 - 0,0003T + 1,0115,$$

$$R^2 = 0,9007. \quad (8)$$

Относительное изменение тангенса угла диэлектрических потерь при нагреве исследуемых материалов значительно выше относительного изменения их диэлектрической проницаемости, следовательно, $\operatorname{tg} \delta$ оказывает основное влияние на диэлектрический нагрев и поэтому может быть выбран в качестве основного контролируемого параметра. Кроме того, для материалов «Бимодал» и «Баско» оптимальная температура нагрева составляет 50 °С (при ней $\operatorname{tg} \delta$ принимает максимальные значения).

Полученные результаты использовали для оптимизации технологического процесса ВЧ-обработки полимерных материалов. Апробацию проводили на предприятии химической отрасли при организации ВЧ-сушки. При испытаниях использовали промышленную электротермическую установку (модель УЗП 2500, частота — 27,12 МГц) для производства упаковочной пленки для продукции деревообработки.

Влияние воздушных зазоров на электрофизические показатели полимерного гранулята, как отмечалось ранее, считалось незначительным и при выборе режимов обработки не учитывалось. Поэтому такая технологическая подготовка ВЧ-обработки приводила к некачественной сушке, что отрицательно влияло на качество продукции. Объем рекламационного брака достигал 8 %. Оптимизация режимов работы ВЧ-обработки с применением научно-обоснованных данных позволила снизить объем брака с 8 до 2 % и одновременно повысить производительность выполнения операций на 7 %.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования по определению электрофизических параметров (тангенса угла диэлектрических потерь и относительной диэлектрической проницаемости) полипропилена марки «Бимодал» и полимерной ста-

билизирующей добавки марки «Баско» с учетом имеющихся в технологической системе зазоров показали, что воздушная среда играет значительную роль в общей диэлектрической проницаемости материалов. Значения $\operatorname{tg} \delta$ и ε могут отличаться от их декларируемых справочных значений на 12 и 9 % соответственно. Анализ динамики электрофизических показателей в зависимости от температуры выявил, что относительное изменение $\operatorname{tg} \delta$ при нагреве значительно выше относительного изменения ε . С использованием полученных данных определили оптимальную температуру ВЧ-нагрева (50 °С) исследуемых материалов, при которой $\operatorname{tg} \delta$ оказывает наибольшее влияние на мощность диэлектрического нагрева.

Полученные значения температуры обработки, тангенса угла диэлектрических потерь и относительной диэлектрической проницаемости материалов с учетом воздушных зазоров в смеси использовали для оптимизации технологического процесса ВЧ-сушки при производстве упаковочной пленки. Это повысило качество продукции (снижение брака — с 8 до 2 %) и производительность труда на 7 %.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. — М.: Химия, 1989. — 430 с.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. — М.: Научный мир, 2007. — 573 с.
3. Буторин Д. В., Филиппенко Н. Г., Лившиц А. В. и др. Разработка методики определения структурных превращений в полимерных материалах / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2017. № 1(53). С. 96 – 103.
4. Лившиц А. В., Филиппенко Н. Г., Попов С. И. и др. Исследование влияния диэлектрических элементов рабочего конденсатора высокочастотной электротермической установки на процесс обработки полимерных материалов / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2013. № 3(39). С. 270 – 275.
5. Лившиц А. В., Ларченко А. Г., Филатова С. Н. Высокочастотная электротермическая обработка неметаллического вторичного сырья / Наука и образование. 2014. № 6. С. 55 – 65.
6. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 г. / Авиационные материалы и технологии. 2020. № 5. С. 7 – 17.
7. Ларченко А. Г., Попов С. И., Филиппенко Н. Г. Определение физико-механических параметров полимерных материалов при высокочастотном диэлектрическом нагреве в электротермических установках / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2013. № 2(38). С. 152 – 157.

8. **Дубинский В. Г., Кудрявцев Д. А.** Совершенствование технологий и оборудования для осушки МГ после испытаний / Нефть и газ. 2009. № 2/н. С. 20 – 23.
9. **Лившиц А. В., Машович А. Я.** Автоматизация процесса высокочастотного нагрева материалов на промышленной установке УЗП 2500 адаптивным методом. Использование автоматизированной установки в лабораторных целях / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2011. № 2(30). С. 193 – 198.
10. **Лившиц А. В.** Автоматизированные исследования процесса пропитки эластомеров / Электротехнологии и электрооборудование в АПК. 2022. Т. 69. № 1(46). С. 72 – 78. DOI: 10.22314/2658-4859-2022-69-1-72-78
11. **Bakanin D., Bychkovsky V., Butorin D.** Development and automation of the device for determination of thermophysical properties of polymers and composites / Advances in Intelligent Systems and Computing. 2020. Vol. 982. P. 731 – 740. DOI: 10.51955/23121327_2022_2_19
12. **Сафин Р. Р., Хасаншин Р. Р., Сафин Р. Г.** Исследование конвективной сушки пиломатериалов при стационарном пониженном давлении / IV Международ. симпозиум «Строение, свойства и качество древесины»: сб. тр. — СПб.: ПГЛТА, 2004. С. 523 – 526.
13. **Сафин Р. Р.** Исследование процессов вакуумной сушки пиломатериалов при конвективных методах подвода тепла / Вестник ТГТУ. 2006. Т. 12. № 4А. С. 978 – 993.
14. **Coat J.** Polymer heterogeneity in waterborne coatings / Technol. Res. 2020. N 7(1). P. 1 – 21. DOI: 10.1007/s11998-009-9201-5
15. **Думчев И. С., Ларченко А. Г., Попов С. И. и др.** Восстановление полиамидных сепараторов подшипников буксового узла подвижного состава ОАО РЖД / Молодой ученый. 2017. № 12. С. 48 – 51. DOI: 10.15826/analitika.2012.19.2.009
16. **Ефимов В. А., Шведкова А. К., Коренькова Т. Г. и др.** Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях / Труды ВИАМ. 2021. № 1. Ст. 05. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26
17. **Филиппенко Н. Г.** Исследование механических характеристик полиамидных материалов сепараторов буксовых узлов подвижного состава / Завод. лаб. Диагност. мат. 2017. Т. 83. № 12. С. 43 – 47.
18. **Tomba J., Xiaodong Y., Fugang L.** Polymer Blend Latex Films: Miscibility and PolymerDiffusion Studied by Energy / Transfer. Polymer. 2018. N 49(8). P. 2055 – 2064.
19. **Костишин В. Г., Шакирзянов Р. И., Исаев И. М. и др.** Анализ электромагнитных свойств композитов 2000НН/2000НМ с сегнетоэлектрическими и полимерными матрицами / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 12. С. 44 – 52. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-12-44-52
- processing polymer materials / Sovr. Tekhnol. Sist. Analiz. Model. 2013. N 3(39). P. 270 – 275 [in Russian].
5. **Livshits A. V., Larchenko A. G., Filatova S. N.** High-frequency electrothermal treatment of non-metallic secondary raw materials / Nauka Obraz. 2014. N 6. P. 55 – 65 [in Russian].
6. **Kablov E. N.** Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing until 2030 / Aviat. Mater. Tekhnol. 2020. N 5. P. 7 – 17 [in Russian].
7. **Larchenko A. G., Popov S. I., Filippenko N. G.** Determination of physical and mechanical parameters of polymer materials during high-frequency dielectric heating in electrothermal installations / Sovr. Tekhnol. Sist. Analiz. Model. 2013. N 2(38). P. 152 – 157 [in Russian].
8. **Dubinsky V. G., Kudryavtsev D. A.** Improvement of technologies and equipment for gas pipeline drying after testing / Neft i gas. 2009. N 2/n. P. 20 – 23 [in Russian].
9. **Livshits A. V., Mashovich A. Ya.** Automation of the process of high-frequency heating of materials on an industrial installation UZP 2500 using the adaptive method. Using an automated installation for laboratory purposes / Sovr. Tekhnol. Sist. Analiz. Model. 2011. N 2(30). P. 193 – 198 [in Russian].
10. **Livshits A. V.** Automated studies of the process of impregnation of elastomers / Élektrotekhnol. Élektroobor. APK. 2022. Vol. 69. N 1(46). P. 72 – 78 [in Russian]. DOI: 10.22314/2658-4859-2022-69-1-72-78
11. **Bakanin D., Bychkovsky V., Butorin D.** Development and automation of the device for determination of thermophysical properties of polymers and composites / Advances in Intelligent Systems and Computing. 2020. Vol. 982. P. 731 – 740. DOI: 10.51955/23121327_2022_2_19
12. **Safin R. R., Khasanshin R. R., Safin R. G.** Study of convective drying of lumber under stationary reduced pressure / Proceedings of the IV International Symposium “Structure, properties and quality of wood”. — St. Petersburg: PGLTA, 2004. P. 523 – 526 [in Russian].
13. **Safin R. R.** Study of the processes of vacuum drying of lumber with convective methods of heat supply / Vestn. TGTU. 2006. Vol. 12. N 4A. P. 978 – 993 [in Russian].
14. **Coat J.** Polymer heterogeneity in waterborne coatings / Technol. Res. 2020. N 7(1). P. 1 – 21. DOI: 10.1007/s11998-009-9201-5
15. **Dumchev I. S., Larchenko A. G., Popov S. I., et al.** Restoration of polyamide separators of bearings of the axle box unit of the rolling stock of Russian Railways / Molodoy ucheny. 2012. N 12. P. 48 – 51 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2012.19.2.009
16. **Efimov V. A., Shvedkova A. K., Korenkova T. G., et al.** Study of polymeric structural materials under the influence of climatic factors and loads in laboratory and natural conditions / Proceedings of VIAM. 2021. N 1. Art. 05 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26
17. **Filippenko N. G.** Investigation of the mechanical characteristics of polyamide materials of separators for axle boxes of rolling stock / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 12. P. 43 – 47 [in Russian].
18. **Tomba J., Xiaodong Y., Fugang L.** Polymer Blend Latex Films: Miscibility and PolymerDiffusion Studied by Energy / Transfer. Polymer. 2018. N 49(8). P. 2055 – 2064.
19. **Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., Isaev I. M., et al.** Analysis of the electromagnetic properties of 2000НН/2000НМ composites with ferroelectric and polymer matrices / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 12. P. 44 – 52 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-12-44-52

REFERENCES

1. **Tugov I. I., Kosturkina G. I.** Chemistry and physics of polymers. — Moscow: Khimiya, 1989. — 430 p. [in Russian].
2. **Tager A. A.** Physicochemistry of polymers. — Moscow: Nauchny mir, 2007. — 573 p. [in Russian].
3. **Butorin D. V., Filippenko N. G., Livshits A. V., et al.** Development of a technique for determining structural transformations in polymer materials / Sovr. Tekhnol. Sist. Analiz. Model. 2015. N 4(48). P. 80 – 86 [in Russian].
4. **Livshits A. V., Filippenko N. G., Popov S. I., et al.** Study of the influence of dielectric elements of the working capacitor of a high-frequency electrothermal installation on the process of

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-39-47>

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

© Андрей Юрьевич Миронович^{1*}, Владимир Григорьевич Костишин¹,
Хусам Имад Аль-Хафаджи¹, Елена Сергеевна Савченко¹, Василий
Андреевич Астахов¹, Алексей Игоревич Риль²

¹ НИТУ «МИСиС», Россия, 117409, Москва, Ленинский просп., д. 4; *e-mail: mironovich.ai@misis.ru

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

*Статья поступила 2 апреля 2024 г. Поступила после доработки 5 апреля 2024 г.
Принята к публикации 26 июня 2024 г.*

Гексагональные ферриты *M*-типа (в частности, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) — магнитные материалы, на функциональные характеристики которых влияют как химический состав, так и технология изготовления. В работе представлены результаты исследования магнитных и структурных свойств гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$), полученных методом гидротермального синтеза, при частичном замещении железа медью. Состав синтезированных образцов анализировали с помощью рентгенофазового анализа, магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра. Установлено, что коэрцитивная сила исследуемых порошков зависит от концентрации меди немонотонно и принимает максимальное (5629 Э) и минимальное (4698 Э) значения при $x = 0$ и $x = 0,2$. То есть присутствие меди принципиально снижает коэрцитивную силу, но при этом ее значения остаются довольно высокими относительно результатов аналогичных исследований. С ростом x намагниченность насыщения полученных ферритов постепенно снижается (с 65,88 до 60,75 А · м²/кг при $x = 0$ и $x = 0,4$ соответственно). Распределение Cu по под решеткам феррита исследовали с использованием мессбауэровской спектроскопии. Показано, что в структуре гексаферрита ионы меди предпочтительно занимают позиции $12k$ и $4f_1$. Из этого следует, что снижение намагниченности насыщения с ростом x скорее всего обусловлено наличием побочных немагнитных фаз, наблюдаемых на рентгеновских дифрактограммах. Выявлено также, что в процессе синтеза медь участвует в образовании на поверхности зерен гексаферрита легкоплавких фаз, способствующих агломерации частиц. Это значит, что полученные порошки потенциально можно спекать при пониженных температурах и, следовательно, без существенного увеличения размеров кристаллитов. Коэрцитивная сила при этом сохраняет исходные высокие значения. Полученные результаты могут быть использованы при создании ферритовых постоянных магнитов с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: гексаферрит бария; гидротермальный синтез; мессбауэровская спектроскопия; магнитные измерения; рентгенофазовый анализ.

STUDY OF THE MAGNETIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ FERRITES OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

© Andrey Yu. Mironovich,^{1*} Vladimir G. Kostishin,¹ Husam I. Al-Khafaji,¹
Elena S. Savchenko,¹ Vasily A. Astakhov,¹ Alexey I. Ril²

¹ NUST “MISIS”, 4, Leninsky prosp., Moscow, 117409, Russia; *e-mail: mironovich.ai@misis.ru

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

Received April 2, 2024. Revised April 5, 2024. Accepted June 26, 2024.

Hexagonal ferrites of *M*-type (in particular, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) are magnetic materials with functional characteristics affected both by chemical composition and technology of their synthesis. We present the results of studying the magnetic and structural properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) obtained by hydrothermal synthesis with partial substitution of copper for iron. The composition of the synthesized samples was analyzed using X-ray diffraction, and the magnetic characteristics were measured using a vibration magnetometer. It has been revealed that the coercivity of the ferrite powders depends non-monotonically on the copper concentration and reaches the maximum (5629 Oe) and minimum

(4698 Oe) values at $x = 0$ and $x = 0.2$. The presence of copper reduces the coercive force, but at the same time the values remain rather high compared to the results of similar studies. The saturation magnetization of the obtained ferrites gradually decreases (from 65.88 to 60.75 A · m²/kg at $x = 0$ and $x = 0.4$, respectively) with increasing. The distribution of Cu over ferrite sublattices was studied using Mössbauer spectroscopy. It is shown that in the hexaferrite structure, copper ions preferentially occupy 12*k* and 4*f*₁ sites. Hence, a decrease in the saturation magnetization with increasing x is most likely attributed to the presence of side non-magnetic phases observed on X-ray diffraction patterns. It is also revealed that during synthesis, copper participates in the formation of low-melting phases on the surface of hexaferrite grains which promotes agglomeration of the particles. Thus, the resulting powders can potentially be sintered at lower temperatures and, therefore, without a significant increase in the size of crystallites. Herewith, the coercivity retains its original high values. The results obtained can be used in developing ferrite permanent magnets with improved characteristics.

Keywords: barium hexaferrite; hydrothermal synthesis; Mössbauer spectroscopy; magnetic measurements; X-ray diffraction.

Введение

Гексаферрит бария (BaFe₁₂O₁₉) *M*-типа (BaM) имеет структуру, изоморфную магнетоплюмбиту — минералу состава PbFe₁₂O₁₉ [1]. Вследствие своих уникальных свойств BaM имеет огромное практическое значение. Так, в виде керамики его применяют в качестве активной среды в СВЧ-устройствах, при производстве недорогих постоянных магнитов, в качестве носителя информации в технологии магнитной записи и др. [2 – 4]. Рассматриваются также перспективы изготовления планарных СВЧ-устройств на основе пленок гексаферрита бария [5, 6]. В последние годы возобновляется интерес к наноструктурным материалам, в том числе и к наночастицам BaM, которые могут использоваться в медицине для проведения магнитной гипертермии [7 – 9].

Свойства гексаферрита можно менять посредством регулирования химического состава и условий синтеза (например, при замещении ионов железа другими катионами) [10, 28]. При этом не редко для одних и тех же составов некоторые параметры могут значительно отличаться, что объясняется применением различных методов и условий синтеза [29, 30].

Микроструктура (размеры и форма кристаллитов, наличие кристаллических дефектов и включений сторонних фаз) и катионное распределение влияют на магнитные, диэлектрические и механические свойства материала. В решетке BaM ионы железа занимают пять неэквивалентных кристаллографических позиций: 12*k*, 4*f*₁, 4*f*₂, 2*a*, 2*b*. Замещающие катионы могут распределяться по этим позициям равновероятно, а могут иметь предрасположенность к определенным узлам. Подобные предпочтения обусловлены как типом катиона (его электронной конфигурацией и размерами), так и особенностями синтеза.

Существенное влияние катионное распределение оказывает на магнитные свойства ферритов. Гексаферрит бария, как и большинство ферритов, — ферримagnetик. Общепринято, что спины ионов железа в позициях 12*k*, 2*a* и 2*b* направ-

лены «вверх», а в позициях 4*f*₁ и 4*f*₂ — «вниз». Таким образом, замена железа на ионы, не обладающие магнитным моментом и занимающие определенные позиции, может приводить к уменьшению и к увеличению магнитного момента кристаллической решетки.

Цель работы — исследование магнитных и структурных свойств Cu-замещенных гексаферритов, полученных методом гидротермального синтеза.

Материалы, методика, оборудование

Применяемый метод гидротермального синтеза для получения ферритов может обеспечить улучшение некоторых свойств. Прежде по этой технологии получали ферриты состава BaFe_{12–x}Ni_xO₁₉ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$) [31]. Хотя легирование никелем не приводило к повышению магнитных характеристик, было показано, что синтезированные ферриты по коэрцитивной силе превосходили образцы аналогичного состава (в том числе нанодисперсные порошки), полученные альтернативными методами.

Исследовали порошки BaFe_{12–x}Cu_xO₁₉ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$). В качестве прекурсора использовали смесь водного раствора нитрата железа (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O), нитрата бария (Ba(NO₃)₂) и сульфата меди (CuSO₄ · 5H₂O) с водным раствором гидроксида натрия (NaOH) в соотношении 60 мл/20 мл соответственно. Растворы изготавливали с расчетом на то, что в конечном объеме (80 мл) концентрация ионов железа составит 0,25 моль/л, соотношения (Fe³⁺ + Cu²⁺)/Ba²⁺ и OH[–]/(NO₃[–] + SO₄^{2–}) — 9 и 2,5. Полученные растворы смешивали в тефлоновом стакане объемом 100 мл, который загружался в автоклав. Автоклав помещали в муфельную печь, нагревали до 180 °C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч. Разделение полученного осадка и жидкой фазы осуществляли посредством последовательных операций декантации и добавления дистиллированной воды до тех пор, пока pH декантата не достигал 7. Далее осадок высушивали

в термостате при 90 °C в течение 8 ч. Сухой остаток перемалывали в агатовой ступке и отжигали на воздухе в течение 1 ч при 900 °C (скорость нагрева — 15 °C/мин). Полученный порошок промывали 10 %-ным раствором HCl для очистки феррита от примесей возможных сторонних фаз (например, BaCO₃ или BaFe₂O₄).

Для исследования порошков использовали рентгенофазовый анализ, мессбауэровскую спектроскопию и магнитометрию. Мессбауэровские спектры снимали на установке Ms-1104 Em (ускорение постоянное, число точек — 512, источник γ -излучения — ⁵⁷Co в матрице Rh) при комнатной температуре. Изомерный (химический) сдвиг рассчитывали относительно α -Fe. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, λ = 0,154 нм, U = 40 кВ, I = 40 мА). Съемку производили с шагом 0,02° в диапазоне 2 θ 15 – 100°. Дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда с помощью программного пакета Profex [32]. Магнитные параметры образцов измеряли на вибромагнитометре JDAW-2000D при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Методику получения образцов условно можно разделить на два этапа: гидротермальную обработку и отжиг. С одной стороны, предпочтительнее получать гексаферрит непосредственно после гидротермальной обработки (это сокращает число операций, необходимых для синтеза), с другой — подбор условий, необходимых для реализации такого подхода, достаточно трудоемок. Так, гексаферрит бария может быть получен после гидротермальной обработки исходного раствора при 160 °C [33]. Однако, возможно, что для этого потребуются значительно большие температуры и существенно больше времени [34]. К сожалению, такая неоднозначность приводит к необходимости проведения собственных предварительных исследований.

Перед синтезом и исследованием образцов замещенных ферритов анализировали возможность получения BaM непосредственно в результате гидротермальной обработки прекурсоров. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков, синтезированных при 180 °C в течение 4 ч и при 230 °C в течение 12 ч. Видно, что образования гексаферрита не произошло ни в одном из случаев (как и при использовании промежуточных значений времени и температуры).

Высокотемпературная обработка подобных порошков способна привести к образованию BaM [33]. Поскольку спекание частиц начинается при 1100 °C, нагрев до меньших температур (напри-

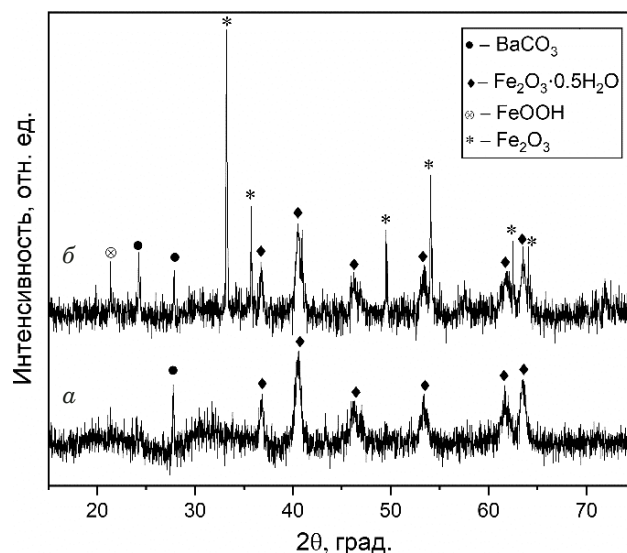


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков BaFe₁₂O₁₉ до высокотемпературной обработки, полученных при следующих гидротермальных условиях: *a* — 180 °C, 4 ч; *b* — 230 °C, 12 ч

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BaFe₁₂O₁₉ powders before high-temperature treatment, obtained under hydrothermal conditions: *a* — 180 °C, 4 h; *b* — 230 °C, 12 h

мер, до 1000 °C) позволяет получить феррит и при этом сохранить дисперсность порошка [34].

Отметим, что с помощью такого подхода успешно синтезировали нанодисперсные порошки BaM, BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉ и BaFe_{12-x}Co_xO₁₉ [31, 35, 36]. Однако для Cu-замещенных ферритов признаки спекания визуально наблюдались после термообработки при 900 °C в течение 1 ч. Так, порошки BaM и BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉ после температурной обработки сохраняли сыпучесть, образцы же BaFe_{12-x}Cu_xO₁₉ формировали единый агломерат. Полученные агломераты были крайне хрупки и после промывки в кислоте разрушались до состояния порошка.

Оксид меди можно использовать в качестве добавки, повышающей эффективность спекания BaM за счет образования в системе CuO – BaO фаз с относительно низкой температурой плавления [37]. Добавка CuO повышает плотность спекаемого BaM [38]. Хотя при 900 °C плотность феррита с добавкой CuO составляет всего около 65 % от теоретической, это на 15 % больше, чем у образца чистого BaM. Исследования показали: в первой серии Cu-замещенных образцов гексаферритов, которые готовили по стандартной керамической технологии (CuO добавляли на стадии приготовления шихты), медь локализовалась непосредственно в зернах феррита, а во второй, в которой CuO добавляли к порошку феррита только на стадии спекания (в качестве легкоплавкой добавки), — в межзеренных границах [39]. Можно предположить, что в процессе гидротермаль-

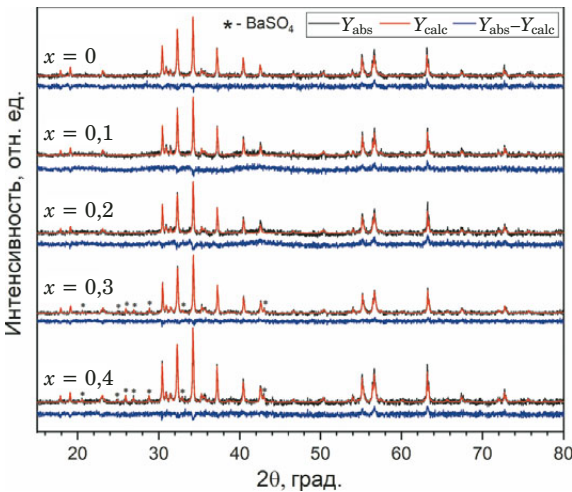


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ (Y_{obs} , Y_{calc} — рентгеновские дифрактограммы, полученные экспериментально и рассчитанные по методу Ритвельда)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ powders (Y_{exp} , Y_{calc} — experimental and calculated by the Rietveld method X-ray diffraction patterns)

ного синтеза образуются отдельные фазы с большим содержанием меди, в процессе отжига образующие с компонентами феррита легкоплавкие соединения, способствующие агломерации частиц. Это может обеспечить более эффективное спекание получаемых порошков, но в таком случае в решетку гексаферрита войдет меньше меди, что исказит результаты эксперимента и негативно отразится на воспроизводимости данных.

Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ представлены на рис. 2, результаты их обработки — в табл. 1. Во всех образцах основная фаза — ВаМ. При повышении концентрации меди ($x = 0,3, 0,4$) в пробах присутствует барит (BaSO_4).

В «мокрых» методах синтеза гексаферрита бария принято использовать соотношения Fe/Ba,

заниженные по сравнению со значением, соответствующим стехиометрии. Это обусловлено тем, что образующиеся промежуточные соединения бария (часто это $\text{Ba}(\text{OH})_2$) характеризуются большей растворимостью, чем соединения железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Формирующийся вследствие этого в твердых прекурсорах избыток Fe приводит к тому, что в конечном продукте — феррите бария — наблюдается примесь гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), поэтому для получения чистой фазы ВаМ прекурсоры готовят с избытком бария.

В применяемых условиях синтеза оптимальное соотношение Fe/Ba, при котором в образцах наблюдается наименьшее количество вторичных фаз, равняется 9 [35]. При этом избыточные ионы бария могут реагировать с углекислым газом, растворенным в воде, и образовывать нерастворимый осадок BaCO_3 . В таких случаях карбонат бария удаляют промывкой в растворах кислот (как правило, уксусной или соляной). Очевидно, в данном случае ионы бария вступили в реакцию с сульфат-анионами растворенного CuSO_4 . Сульфат бария не разлагается при 900°C и не растворяется в соляной кислоте, поэтому остается в образцах после отжига и промывки.

По данным рентгеноструктурного анализа объем кристаллической решетки образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ меньше, чем у незамещенного феррита (см. табл. 1). При этом ионы меди (Cu^{2+}) имеют больший радиус по сравнению с ионами железа (Fe^{3+}) [40]. Данное противоречие можно разрешить, допустив образование кислородных вакансий, обеспечивающих электронейтральность в случае гетеровалентных замещений. Аналогичное уменьшение решетки фиксировали в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, а также в Cu-замещенных гексаферритах, полученных другими исследователями [31, 36, 38, 41].

На рис. 3 представлены петли магнитного гистерезиса порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, основные магнитные параметры — в табл. 2. Видно, что

Таблица 1. Результаты обработки рентгеновских дифрактограмм $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ по методу Ритвельда

Table 1. Results of Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Параметр	Содержание Cu x, форм. ед.				
	0	0,1	0,2	0,3	0,4
R_{wp} , %	1,97	2,15	2,10	1,59	1,78
R_{exp} , %	1,74	1,67	1,63	1,42	1,54
χ^2	1,28	1,68	1,66	1,25	1,34
a, Å	5,8939	5,8886	5,8878	5,8874	5,8880
c, Å	23,2139	23,2135	23,2177	23,2125	23,2089
V, Å ³	698,34	697,07	697,03	696,76	696,81
Размер ОКР [001], нм	60	78	57	62	63
Размер ОКР [100], нм	99	152	138	121	116
Количество BaSO_4 , %	—	—	—	4,84	7,56

внедрение меди приводит к резкому снижению коэрцитивной силы H_c . При этом зависимость $H_c(x)$ нелинейна. Возможно, рост H_c , наблюдаемый при переходе от $x = 0,2$ к $x = 0,4$, обусловлен наличием немагнитной фазы BaSO_4 , препятствующей взаимодействию частиц. Намагниченность насыщения M_s снижается при увеличении x , что может быть вызвано замещениями железа ионами Cu^{2+} в позициях со спином «вверх». Вместе с тем с повышением концентрации меди растет и количество немагнитной фазы BaSO_4 , уменьшающей M_s .

Для более точного установления причины снижения намагниченности использовали мессбауэровскую спектроскопию. Мессбауэровские спектры синтезированных ферритов и их параметры представлены на рис. 4 и в табл. 3. Обычно спектр гексаферрита представляет собой суперпозицию пяти секстетов, соответствующих кристаллографическим позициям железа $12k$, $2a$, $2b$, $4f_1$ и $4f_2$. При замещении Fe^{3+} на другие катионы возникают дополнительные секстеты, обусловленные наличием железа с уменьшенным магнитным полем на ядре вследствие обрыва обменных связей Fe-O-Fe . Анализ параметров таких секстетов в совокупности с интерпретацией всего спектра помогает установить особенности катионного распределения в решетке феррита.

Мессбауэровские спектры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ разлагали на восемь секстетов. Три дополнительных секстета обозначали как $12k^-$, $12k^+$ и НЭП (неэквивалентные положения). Секстеты $12k^-$ и $12k^+$ относили к неэквивалентным положениям железа в позиции $12k$, поскольку их параметры довольно близки ($\delta = 0,35 - 0,38$ мм/с; $\Delta = 0,33 - 0,44$ мм/с; $H_{\text{eff}} \approx 422, 412$ и 390 кЭ для $12k^+$, $12k$ и $12k^-$ соответственно). Секстет НЭП из-за его параметров трудно отнести к какой-либо конкретной позиции. Вероятно, данная компонента спектра — суперпозиция нескольких секстетов, в пользу чего свидетельствует ее большая ширина линии ($0,53 - 0,71$ мм/с).

Среди основных пяти позиций существенное уменьшение площадей компонент при замещениях Fe на Cu фиксировали у секстетов $12k$ и $4f_1$, что может быть связано с входжением ионов меди непосредственно в эти позиции. Медь также может занимать узлы, смежные с $12k$ и $4f_1$, но при этом на спектрах должны наблюдаться дополнительные секстеты, соответствующие положениям $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}$ и $\text{Fe}_{4f_1}\text{-O-Cu}$. Действительно, для позиции $12k$ наблюдается несколько неэквивалентных положений: $12k$, $12k^-$ и $12k^+$. Тогда можно предположить, что ионы меди входят в позиции $4f_1$, суперобменные связи $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}_{4f_1}$ обрываются и образуются неэквивалентные положения $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{4f_1}$. Однако при суммировании площадей секстетов $12k$, $12k^-$ и $12k^+$ вклад этих

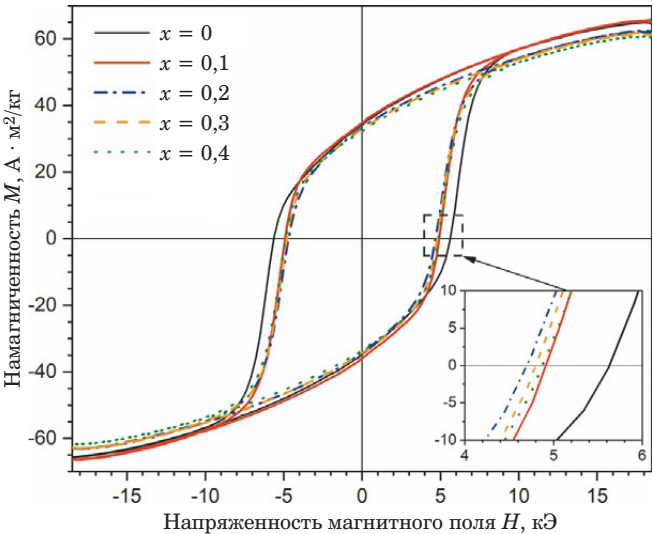


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Fig. 3. Magnetic hysteresis loops of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ samples

позиций составляет 44 – 47 %, что меньше, чем у незамещенного феррита (~49 %). С одной стороны, секстет НЭП можно отнести к позиции $12k$, но в этом случае суммарная площадь данных секстетов составит 51 – 54 %, что также не согласуется с ожидаемым значением. Кроме того, невозможно объяснить наличие четырех неэквивалентных положений $12k$ посредством замещений только в $4f_1$. С другой стороны, можно допустить, что замещения имеют место как в позиции $12k$, так и в $4f_1$. В таком случае можно дать следующую интерпретацию дополнительных секстетов: 1) $12k^-$ соответствует ионам железа в положениях $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{4f_1}$; 2) $12k^+$ соответствует ионам железа в положениях $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{12k}$; 3) НЭП соответствует суперпозиции положений $\text{Fe}_{4f_1}\text{-O-Cu}_{12k}$ и $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{12k}$.

Заметим, что значение магнитного поля на ядрах железа H_{eff} в положении $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{12k}$ (секстет $12k^+$) больше, чем в положении $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}$. Это явление можно объяснить сле-

Таблица 2. Магнитные параметры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Table 2. Magnetic parameters of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ samples			
Содержание Cu x , форм. ед.	Намагниченность насыщения M_s , А · м ² /кг	Остаточная намагниченность M_r , А · м ² /кг	Коэрцитивная сила H_c , Э
0	65,88	34,25	5629
0,1	65,51	34,75	4913
0,2	62,45	33,22	4698
0,3	61,81	32,87	4799
0,4	60,75	32,36	4874

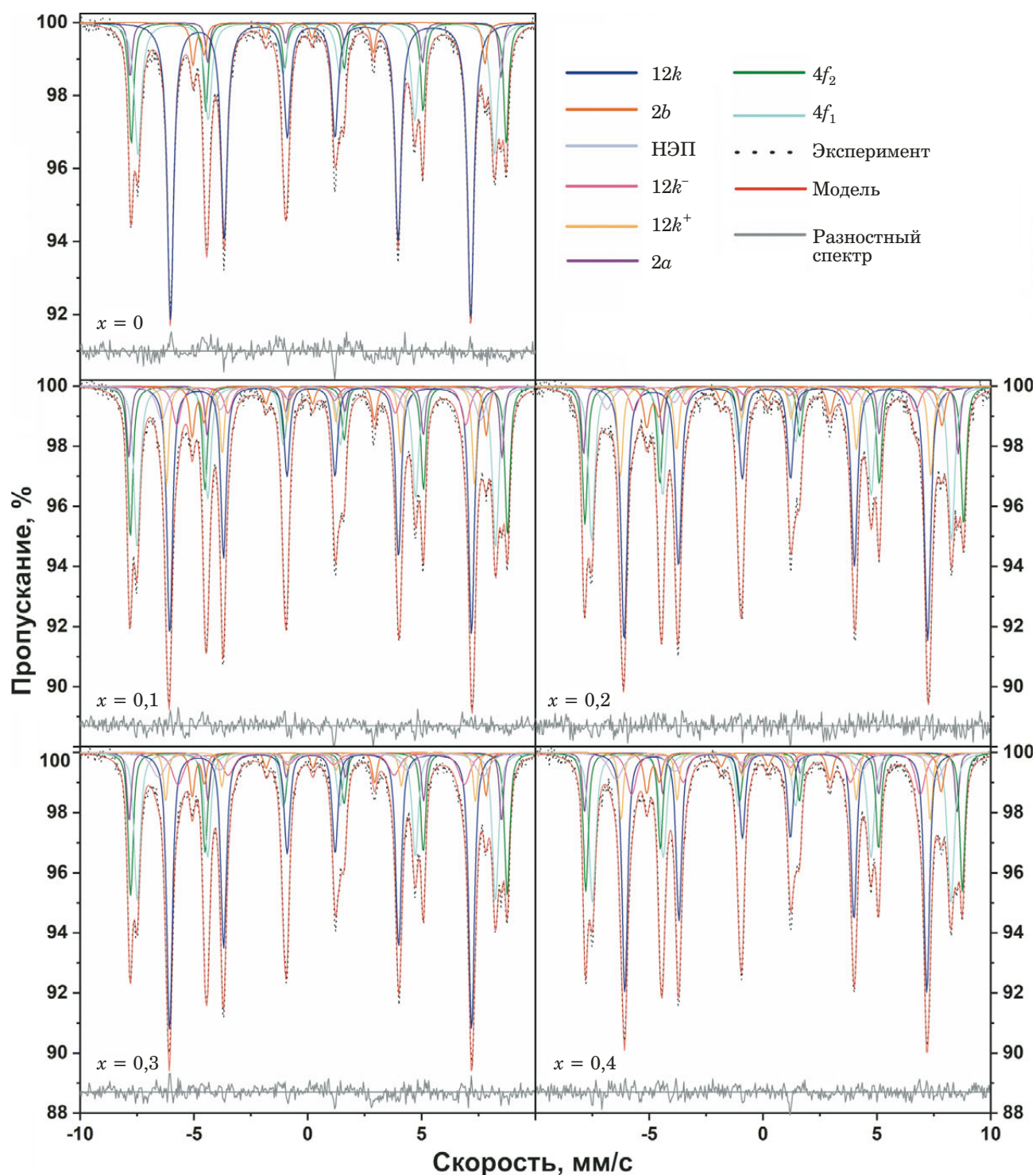


Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ samples

дующим. Увеличение магнитного поля на ядрах железа фиксировали в феррите $\text{MnFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ при замещении железа на диамагнитный галлий [42]. Рост H_{eff} был обусловлен сокращением межъядерных расстояний вследствие замещений Fe^{3+} на Ga^{3+} с меньшим ионным радиусом. Повышение H_{eff} на ядрах железа также выявляли в $\gamma\text{-Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ при замещении железа на ни-

кель, который характеризуется меньшим магнитным моментом [43]. Это объяснялось изменением электронной структуры Fe и локальными неоднородностями, вызванными присутствием Ni.

Увеличение H_{eff} на ядрах Fe в неэквивалентном положении $12k^+$ можно интерпретировать аналогичным образом: при внедрении меди в позиции $12k$ (а также сопутствующем

Таблица 3. Мессбауэровские параметры спектров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$
Table 3. Mössbauer parameters of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ spectra

Содержание Cu x , форм. ед.	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитное поле на ядре $H_{\text{эф}}$, кЭ	Площадь компонент S , %	Ширина линии Γ , мм/с
0	$4f_2$	0,39	0,19	511	15,4	0,25
	$2a$	0,34	0,02	506	5,8	0,21
	$4f_1$	0,27	0,21	486	24,3	0,37
	$12k$	0,36	0,42	410	49,3	0,33
	$2b$	0,27	2,2	398	5,2	0,25
0,1	$4f_2$	0,39	0,2	514	15,5	0,26
	$2a$	0,33	0,01	509	6,4	0,23
	$4f_1$	0,28	0,2	489	21,3	0,33
	$12k$	0,35	0,42	412	28,6	0,29
	$2b$	0,29	2,19	401	5,3	0,27
	НЭП	0,4	0,38	435	7,1	0,54
	$12k^-$	0,38	0,42	394	6,7	0,44
0,2	$12k^+$	0,36	0,40	420	9,1	0,23
	$4f_2$	0,39	0,21	517	15,2	0,27
	$2a$	0,34	0	511	6	0,22
	$4f_1$	0,27	0,2	491	21	0,34
	$12k$	0,36	0,42	414	32,8	0,32
	$2b$	0,28	2,19	403	5,3	0,33
	НЭП	0,35	0,11	451	5,3	0,58
	$12k^-$	0,35	0,33	384	4,6	0,45
0,3	$12k^+$	0,35	0,4	423	9,8	0,27
	$4f_2$	0,39	0,21	514	15,6	0,27
	$2a$	0,35	-0,02	508	6,3	0,22
	$4f_1$	0,27	0,21	487	19,8	0,33
	$12k$	0,36	0,41	412	34,2	0,30
	$2b$	0,29	2,18	401	4,6	0,26
	НЭП	0,40	0,32	442	7	0,7
	$12k^-$	0,37	0,44	391	7,8	0,6
0,4	$12k^+$	0,37	0,39	422	4,7	0,24
	$4f_2$	0,39	0,2	514	15,1	0,26
	$2a$	0,34	0	508	5,3	0,21
	$4f_1$	0,28	0,2	489	22,2	0,36
	$12k$	0,35	0,41	412	28,9	0,29
	$2b$	0,27	2,17	401	5,1	0,31
	НЭП	0,39	0,37	437	7,8	0,71
	$12k^-$	0,37	0,4	394	8,8	0,5
0,4	$12k^+$	0,36	0,39	422	6,8	0,24

образовании кислородных вакансий), вероятно, меняется электронная структура ионов железа в смежных позициях $12k$, а также в целом меняются межатомные расстояния между Fe, в пользу чего свидетельствует уменьшение объема решетки. Кроме того, суперобменные взаимодействия $\text{Fe}_{12k}\text{--O--Fe}_{12k}$ относительно слабые [44, 45], поэтому обрыв этих связей не должен существенно

снижать значение $H_{\text{эф}}$ позиции $12k$. Вместе с тем при вхождении меди в позиции $12k$ и $4f_1$ обрываются сильные связи $\text{Fe}_{12k}\text{--O--Fe}_{4f_2}$ и $\text{Fe}_{2a}\text{--O--Fe}_{4f_1}$, что должно на спектрах приводить к уменьшению площадей секстетов $2a$ и $4f_2$ и появлению дополнительных компонент, соответствующих неэквивалентным положениям $2a$ и $4f_2$. Эти эффекты не наблюдаются, вероятно, вследствие малого

количества железа в данных неэквивалентных положениях из-за низкой концентрации меди в решетке. Отметим, что теоретически на медь замещается не более 3 % ионов железа (при $x = 0,4$), практически эта величина еще меньше, так как часть меди не входит в структуру гексаферрита. При этом уменьшение площадей секстетов $12k$ и $4f_1$ проявляется на спектре, поскольку оно обусловлено одновременно и образованием неэквивалентных положений, и замещениями железа на медь. Кроме того, площади секстетов $12k$ и $4f_1$ в принципе больше, чем у остальных компонент, поэтому отследить их изменения существенно проще. Можно заключить, что в полученных ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ионы меди предпочтительно занимают позиции $12k$ и $4f_1$.

Заключение

Методом гидротермального синтеза были получены порошки Cu-замещенных гексаферритов бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$). Отжиг порошков после гидротермальной обработки, необходимый для формирования кристаллической структуры магнетоплюмбита, приводил к агломерации частиц вследствие плавления медьсодержащих фаз. По данным рентгенофазового анализа, в порошках, помимо гексаферрита, присутствовало небольшое количество барита, образованного в результате взаимодействия катионов бария с сульфат-анионами в прекурсор. Из характера зависимости изменения объема решетки от концентрации меди сделан вывод о том, что сохранение зарядового баланса при замещениях Fe^{3+} на Cu^{2+} достигается за счет образования кислородных вакансий. С помощью мессбауэровской спектроскопии установлен характер распределения меди по подрешеткам гексаферрита — их предпочтение к позициям $12k$ и $4f_1$. Установлен характер изменения магнитных параметров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ в зависимости от x . Намагниченность насыщения снижается с ростом x , что в большей степени обуславливается увеличением концентрации немагнитного барита. Наличие меди в образцах приводит к резкому снижению коэрцитивной силы (с 5629 до 4913 Э) при переходе от $x = 0$ к $x = 0,1$. При дальнейшем увеличении x коэрцитивная сила немонотонно меняется в пределах 4698 – 4874 Э.

Финансирование, благодарности

Работа выполнена за счет средств проекта К6-2022-043 (тема № B523004) программы развития НИТУ «МИСИС» на 2021 – 2030 гг. при участии в программе стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Townes W. D., Fang J. H., Perrotta A. J. The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / *Z. Kristallogr. Krist.* 1967. Vol. 125. N 1 – 6. P. 437 – 449. DOI: 10.1524/zkri.1967.125.16.437
2. Chao L., Fu E., Koomson V., Afsar M. Millimeter wave complementary metal-oxide-semiconductor on-chip hexagonal ferrite circulator / *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. N 17. P. 17E511. DOI: 10.1063/1.4864136
3. Akkapanthula S., Kagita S., Voma U. Microstrip-line-based K-band isolator and Ku-band phase shifter with barium hexa ferrite disc / *Microw. Opt. Technol. Lett.* 2024. Vol. 66. N 1. P. e33974. DOI: 10.1002/mop.33974
4. Tahanian H., Aliahmadi M., Faiz J. Ferrite permanent magnets in electrical machines: Opportunities and challenges of a non-rare-earth alternative / *IEEE Trans. Magn.* 2020. Vol. 56. N 3. P. 1 – 20. DOI: 10.1109/TMAG.2019.2957468
5. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / *Prog. Mater. Sci.* 2012. Vol. 57. N 7. P. 1191 – 1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
6. Wang Z., Song Y., Sun Y., et al. Millimeter wave phase shifter based on ferromagnetic resonance in a hexagonal barium ferrite thin film / *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. N 7. P. 072509. DOI: 10.1063/1.3481086
7. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Popkova A. V., et al. Study of the radar absorption of metal-carbon nanocomposites (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 1. P. 35 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-1-35-45
8. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Oskin K. I., et al. Study of black protective-decorative nanocomposite anodic coatings on the surface of AMg5 aluminum alloy / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. V. 89. N 7. P. 34 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-7-34-44
9. Zahn D., Diegel M., Valitova A., et al. Magnetic Barium Hexaferrite Nanoparticles with Tunable Coercivity as Potential Magnetic Heating Agents / *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14. N 12. P. 992 – 1011. DOI: 10.3390/nano14120992
10. Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Pokholok K. V., et al. Cation Distribution and Magnetic Properties of Polycrystalline Hexagonal $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ Ferrites / *Phys. Solid State*. 2021. Vol. 63. N 11. P. 1680 – 1689. DOI: 10.1134/S1063783421100176
11. Sharma M., Kashyap S. Improvement in magnetic parameters of polycrystalline barium hexaferrite by nonmagnetic cation substitution and microwave processing / *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. N 9. P. 11226 – 11232. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.136
12. Jasrotia R., Prakash J., Verma R., et al. Synthesis, characterization, and applications of doped barium hexaferrites: a review / *Phys. B: Condens.* 2023. Vol. 667. P. 415202. DOI: 10.1016/j.physb.2023.415202
13. Satyapal H. K., Singh R. K., Kumar S. S., Das S. B. Tuning the structural, magnetic and multiferroic properties of Sm^{3+} substituted barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sm}_x\text{O}_{19}$ nanoceramics / *Mater. Today: Proc.* 2021. Vol. 44. P. 1833 – 1840. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.011
14. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H., Baykal A. Magnetic, dielectric and microwave properties of M-Ti substituted barium hexaferrites ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) / *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. N 6. P. 8645 – 8657. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082
15. Vakhitov M. G., Klygach D. S., Vinnik D. A., et al. Microwave properties of aluminum-substituted barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ceramics in the frequency range of 32 – 50 GHz / *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. P. 152682. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152682

16. **Vinnik D. A., Starikov A. Y., Zhivulin V. E., et al.** Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites / *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. N 12. P 17293 – 17306. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.041
17. **Lu S., Liu Y., Yin Q., et al.** Effects of Ce-Zn co-substitution on the structural and magnetic properties of M-type barium hexaferrites / *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. Vol. 564. P 170068. DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.170068
18. **Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Isaev I. M., et al.** Features of the Cation Distribution and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Y}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrites / *Phys. Solid State.* 2021. Vol. 63. P 253 – 260. DOI: 10.1134/S106378342102013X
19. **Mahadevan S., Sankar A., Singh S., Sharma P.** Enhanced X-band absorption and shielding performance of Gd-substituted barium hexaferrite / *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 959. P 170456. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170456
20. **Fasate S. K., Salunke P. S., Rode S. A., et al.** Electrical, dielectric and magnetic properties of Mn^{2+} substitution in barium hexaferrites nanoparticles / *Mater. Today: Proc.* 2023. Vol. 92. P 980 – 985. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.590
21. **Dhage V. N., Mane M. L., Rathod S. B., et al.** Electric, dielectric and AC electrical conductivity study of Al^{3+} substituted barium hexaferrite nanoparticles synthesized by Sol-gel auto-combustion technique / *Mater. Today: Proc.* 2021. Vol. 47. P 1982 – 1987. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.119
22. **Chokprasombat K., Lohmaah A., Pinitsoontorn S., Sirisathitkul C.** Effects of bismuth and bismuth-copper substitutions on structure, morphology, and magnetic properties of sol-gel derived barium hexaferrites / *J. King Saud Univ. Sci.* 2022. Vol. 34. N 1. P 101682. DOI: 10.1016/j.jksus.2021.101682
23. **Sharma S., Satyapal H., Kumar S., et al.** Effect of Gd^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanomaterials / *Mater. Today: Proc.* 2021. Vol. 44. P 2587 – 2592. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.650
24. **Godara S., Kaur V., Malhi P., et al.** Sol-gel auto-combustion synthesis of double metal-doped barium hexaferrite nanoparticles for permanent magnet applications / *J. Solid State Chem.* 2022. Vol. 312. P 123215. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123215
25. **Korovushkin V. V., Trukhanov A. V., Kostishin V. G., et al.** Correlation between the Chemical Composition, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Hexagonal Barium Ferrite with Zn^{2+} Heterovalent Substitution / *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. P 707 – 715. DOI: 10.1134/S0020168520070080
26. **Rana K., Thakur P., Tomar M., et al.** Investigation of cobalt substituted M-type barium ferrite synthesized via co-precipitation method for radar absorbing material in Ku-band (12 – 18 GHz) / *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. N 6. P 6370 – 6375. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.028
27. **Khaliq N., Bibi I., Majid F., et al.** Zn and Mn doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19}$ as highly photoactive under visible light with enhanced electrochemical and dielectric properties / *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022. Vol. 139. P 106324. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106324
28. **Muhiuddin G., Bibi I., Nazeer Z., et al.** Synthesis of Ni doped barium hexaferrite by microemulsion route to enhance the visible light-driven photocatalytic degradation of crystal violet dye / *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. N 3. P 4342 – 4355. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.319
29. **Wang M., Xu Q., Wang S., et al.** Formation of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ ceramics with considerably high dielectric and magnetic property coexistence / *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 765. P 951 – 960. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.221
30. **Waqar M., Rafiq M., Mirza T., et al.** Synthesis and properties of nickel-doped nanocrystalline barium hexaferrite ceramic materials / *Appl. Phys. A.* 2018. Vol. 124. P 1 – 7. DOI: 10.1007/s00339-018-1717-z
31. **Mironovich A. Y., Kostishin V. G., Al-Khafaji H. I., et al.** Study of structure, cation distribution and magnetic properties of Ni substituted M-type barium hexaferrite / *Materialia.* 2023. Vol. 32. P 101898. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101898
32. **Döbelin N., Kleeberg R.** Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. P 1573 – 1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685
33. **Makovec D., Belec B., Goršak T., et al.** Discrete evolution of the crystal structure during the growth of Ba-hexaferrite nanoplatelets / *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. N 30. P 14480 – 14491. DOI: 10.1039/C8NR03815E
34. **Liu X., Wang J., Gan L., Ng S.** Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite / *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 195. N 2. P 452 – 459. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00123-7
35. **Mironovich A. Y., Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., et al.** Effect of the Fe/Ba and Fe/Sr ratios on the phase composition, dielectric properties and magnetic characteristics of M-type hexaferrites prepared by the hydrothermal method / *J. Solid State Chem.* 2022. Vol. 316. P 123625. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123625
36. **Mironovich A. Y., Kostishin V. G., Al-Khafaji H. I., et al.** Magnetic and structural properties of Co-substituted barium hexaferrite synthesized by hydrothermal method / *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. Vol. 588. P 171469. DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171469
37. **Lisjak D.** The low-temperature sintering of M-type hexaferrites / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. N 12. P 3351 – 3360. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.003
38. **Vu H., Nguyen D., Fisher J., et al.** CuO-based sintering aids for low temperature sintering of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramics / *J. Asian Ceram. Soc.* 2013. Vol. 1. N 2. P 170 – 177. DOI: 10.1016/j.jascer.2013.05.002
39. **Wu C., Wang W., Li Q., et al.** Barium hexaferrites with narrow ferrimagnetic resonance linewidth tailored by site-controlled Cu doping / *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 105. N 12. P 7492 – 7501. DOI: 10.1111/jace.18702
40. **Shannon R. T., Prewitt C. T.** Effective ionic radii in oxides and fluorides / *Acta Crystallogr. B.* 1969. Vol. 25. N 5. P 925 – 946. DOI: 10.1107/S0567740869003220
41. **Lohmaah A., Chokprasombat K., Pinitsoontorn S., Sirisathitkul C.** Magnetic properties and morphology copper-substituted barium hexaferrites from sol-gel auto-combustion synthesis / *Materials.* 2021. N 14(19). P 5873. DOI: 10.3390/ma14195873
42. **Mahmoud M. H.** Low temperature Mössbauer study of gallium substitution for iron in manganese — ferrite / *Solid State Ion.* 2005. Vol. 176. N 13 – 14. P 1333 – 1336. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.02.017
43. **Panda R., Balaji G., Gajbhiye N.** Enhancement of Hyperfine Fields for Iron Atoms in $\gamma\text{-Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) Compounds / *Hyperfine interact.* 2002. Vol. 141. P 187 – 191. DOI: 10.1023/A:1021278709080
44. **Novák P., Idland K., Zaleskij A., et al.** Magnons and sublattice magnetisations in hexagonal Ba ferrite / *J. Phys. Condens. Matter.* 1989. Vol. 1. N 43. P 8171. DOI: 10.1088/0953-8984/1/43/017
45. **Novák P., Ruzs J.** Exchange interactions in barium hexaferrite / *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. N 18. P 184433. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184433

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-48-53>

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТАКТНОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© **Евгения Владимировна Шеховцева**

ОДК-Сатурн, Россия, 152903, Ярославская обл., г. Рыбинск, просп. Ленина, д. 163;
e-mail: evgeniya.shekhovtseva@uec-saturn.ru

*Статья поступила 26 марта 2024 г. Поступила после доработки 1 апреля 2024 г.
Принята к публикации 25 июня 2024 г.*

Прочность рабочих поверхностей зубчатых колес зависит от механических свойств материала и качества изготовления деталей. В работе представлены результаты исследования прочности материалов и рабочих поверхностей зубчатого механизма, обусловленной структурными изменениями при применении химико-термической обработки. Исследовали поверхностную прочность зубчатых колес газотурбинных двигателей. Использовали образцы из сталей 20ХЗМВФ-Ш, 16ХЗНВФМБ-Ш, 18Х2Н4МА и 12Х2Н4А, в качестве химико-термической обработки контактирующих поверхностей применяли нитроцементацию и ионное азотирование. Анализировали изменение микротвердости составляющих слоев зубчатого венца — диффузионной, переходной и основной. Металлографический анализ структуры материалов проводили для описания факторов, определяющих поверхностную прочность рабочих поверхностей. Приведены систематизированные данные по процессу изменения микротвердости материалов, полученные экспериментальным путем в условиях серийного производства. На основе данных по микротвердости и структурному состоянию поверхностных слоев рабочих профилей зубчатых колес представлены экспериментальные результаты изменений механических свойств материалов. Выполнена сравнительная оценка поверхностной прочности исследуемых образцов при контактном взаимодействии. Установлена зависимость поверхностной прочности от многофакторного объемного строения и структурного становления материала в процессе наработки. Показано, что способ насыщения поверхности формирует структуру материала с различными механическими свойствами с образованием переходной зоны, имеющей характерные отличительные значения по твердости. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании зубчатых передач с учетом изменения механических свойств и структуры материалов для обеспечения необходимых эксплуатационных требований.

Ключевые слова: зубчатое колесо; химико-термическая обработка; структурное состояние; твердость; поверхностная прочность; контактное взаимодействие.

STUDY OF THE MICROHARDNESS ENSURING THE CONTACT ENDURANCE OF STRUCTURAL MATERIALS

© **Evgeniya V. Shehovtseva**

ODK-Saturn, 163, Leninsky prosp., Rybinsk, Yaroslavl' obl., 152903, Russia; e-mail: evgeniya.shekhovtseva@uec-saturn.ru

Received March 26, 2024. Revised April 1, 2024. Accepted June 25, 2024.

The strength of the working surfaces of gears depends on the mechanical properties of the material and the quality of parts. We present the results of studying the strength of materials and working surfaces of a gear mechanism due to structural changes attributed to chemical and thermal treatment. The surface strength of the gears of gas turbine engines was studied. Nitrocementation and ion nitriding were used for chemical and thermal treatment of the contacting surfaces of steel samples under study (20Kh3MVF-Sh, 16Kh3NVFMB-Sh, 18Kh2H4MA, and 12Kh2H4A). Changes in the microhardness of the component layers (diffusion, transition and basic) of the toothed crown were analyzed. Metallographic analysis of the structure of materials was carried out to describe the factors determining the surface strength of working surfaces. Systematized data on the change in the microhardness of materials obtained experimentally in conditions of mass production are presented. Presented experimental results on changes in the mechanical properties of materials are based on data on the microhardness and structural state of the surface layers of the working profiles of gears. A comparative assessment of the surface strength of the studied samples during contact interaction was performed. The dependence of the surface strength on the multifactorial volumetric structure and structure formation of the material in the process of operation is

determined. It is shown that the method of surface saturation forms the structure of a material with different mechanical properties accompanied with the formation of a transition zone having characteristic distinctive values of the hardness. The results obtained can be used in the design of gears, taking into account changes in the mechanical properties and structure of materials to ensure the necessary operational requirements.

Keywords: gear; thermochemical treatment; structural condition; hardness; surface strength; contact interaction.

Введение

Интенсивное развитие техники требует технологического обеспечения качества выпускаемых деталей с учетом возможностей современных технологий в совокупности со свойствами материалов [1 – 7]. В двигателестроительной отрасли сталь — наиболее часто применяемый конструкционный материал. При работе редукторов газотурбинных двигателей для передачи силовой нагрузки необходимо, чтобы элементы зубчатых механизмов обладали высокой твердостью и прочностью для обеспечения сопротивления материала усталостному выкрашиванию в течение значительного эксплуатационного ресурса [8 – 15].

Контактное разрушение деталей начинается с поверхности, поэтому в процессе контактного выкрашивания следует изучить влияние механических и структурных свойств поверхностных слоев материала на эксплуатационные характеристики зубчатой пары.

Цель работы — исследование контактной выносливости рабочих поверхностей зубьев зубчатого механизма с учетом применяемой химико-термической обработки материалов [16].

Материалы, методика, оборудование

Для изучения упрочненного поверхностного слоя конструкционных шестеренчатых сталей проводили металлографические испытания. Изменение твердости анализировали от поверхностного слоя вглубь материала детали (образца).

Исследовали образцы из сталей 20Х3МВФ-Ш, 16ХЗНВФМБ-Ш, 18Х2Н4МА и 12Х2Н4А с упрочнением нитроцементацией или ионным азотированием (шероховатость поверхности $R_a = 0,4$). Для изучения микроструктуры использовали поперечно вырезанные микрошлифы, травление которых осуществляли в 2 – 4 %-м спиртовом растворе HNO_3 . Исследования проводили с использованием оптического микроскопа Nikon EPIPHOT 200 ($\times 200$). На микрошлифах анализировали твердость (микротвердость) с учетом глубины диффузионного слоя (ГОСТ 9013–75, ГОСТ 9450–76), структуру (ГОСТ 5639–82) и контактную выносливость (P50-54-30–87).

Обсуждение результатов

С учетом способов химико-термической обработки в табл. 1 для образцов из стали 20Х3МВФ-Ш приведены значения твердости от

Таблица 1. Результаты исследования твердости образцов из стали 20Х3МВФ-Ш при нитроцементации и ионном азотировании

Table 1. Results of the studying the hardness of 20Kh3MVF-Sh steel samples upon nitrocementation and ion nitriding			
№ образца	Твердость упрочненного слоя, HRC (HV)	Твердость сердцевины, HB	Глубина упрочненного слоя, мм
После нитроцементации			
1	63,5 (776)	383	0,8 – 0,9
2	63,4 (773)	380	0,8 – 1,0
3	63 (763)	350	0,7 – 0,9
5	63 (763)	355	0,9 – 1,1
8	63,5 (776)	380	0,8 – 1,1
Требование документации	≥59 (≥675)	305 – 426	0,6 – 1,2
После ионного азотирования			
1	680 (59)	380	0,24 – 0,25
2	675 (59)	375	0,3
4	659 (58)	370	0,2
8	685 (60)	375	0,28 – 0,3
9	685 (60)	375	0,25
Требование документации	≥650 (≥58)	321 – 388	0,2 – 0,4

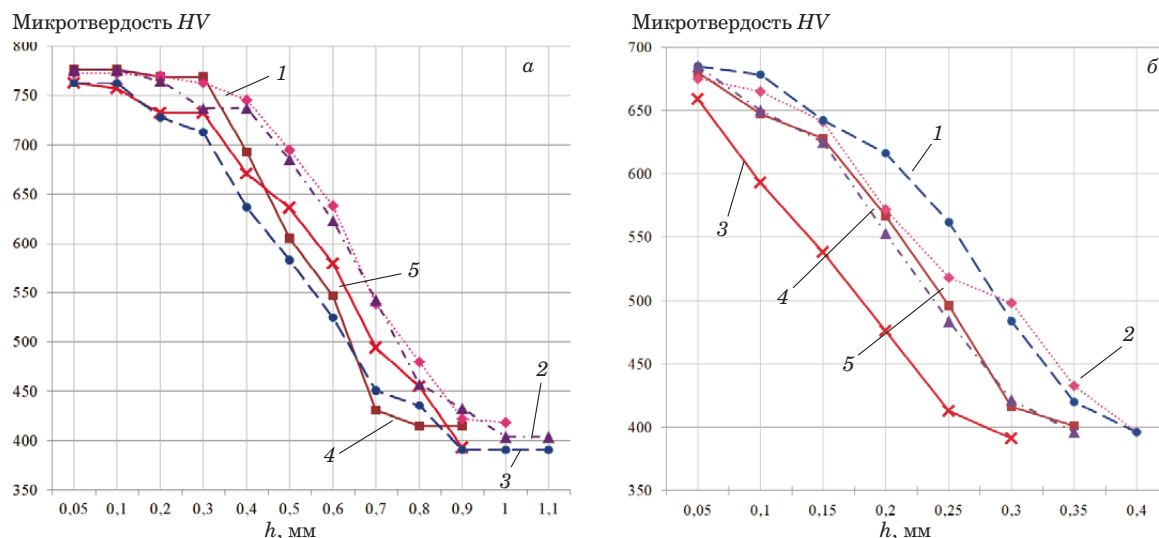


Рис. 1. Зависимости микротвердости от глубины h после нитроцементации (образцы № 2 (1), 8 (2), 5 (3), 1 (4), 3 (5)) (а) и ионного азотирования (образцы № 8 (1), 2 (2), 4 (3), 9 (4), 1 (5)) (б)

Fig. 1. Dependences of the microhardness on the depth h after nitrocementation (samples N 2 (1), 8 (2), 5 (3), 1 (4), 3 (5)) (а) and ion nitriding (samples N 8 (1), 2 (2), 4 (3), 9 (4), 1 (5)) (б)

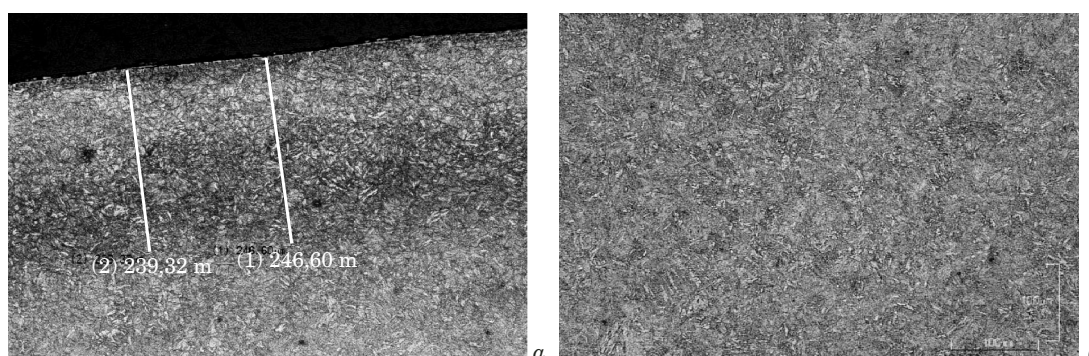


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя (показана глубина азотированного слоя) (а) и сердцевины (б) образца № 1

Fig. 2. Microstructure of the surface layer (shown is the depth of the nitrided layer) (а) and the core (б) of sample N 1

поверхности к сердцевине образца, результаты исследований микротвердости вглубь упрочненного слоя — на рис. 1. На рис. 2 для образца № 1 представлены микроструктуры азотированного слоя, основы материала и пограничной зоны после ионного азотирования.

Анализ микрошлифов зубчатого колеса показал, что глубина азотированного слоя составляет 0,239 – 0,246 мм (требование документации — 0,2 – 0,4 мм). Поверхность упрочненного слоя характеризуется отсутствием нитридной сетки и ϵ -фазы. Упрочненный слой представляет собой α -твердый раствор с равномерно распределенными внутри очень малыми по размеру отдельными нитридными частицами γ -фазы. Строение зерен мелкое, четкие их границы в зоне смены упрочненного слоя на сердцевину материала отсутствуют. Структура сердцевины допустимая, состоит из сорбита отпуска (ГОСТ 5639).

Исследования контактной выносливости проводили на роликовой машине и спроектированной установке (рис. 3). С помощью роликовой машины определяли влияние на усталостное выкрашивание поверхностей механического трения при имитации напряжений контакта зубчатого зацепления [16, 17]. Условия испытаний соответствовали ГОСТ 25.501 [18].

Взаимосвязь окружных скоростей объектов (V_1, V_2) и образцов (V_3, V_4) обеспечивалась в зоне сопряжения с учетом скольжения (F — сила прижатия объекта к исследуемому образцу; n_1, n_2 и n_3, n_4 — частоты вращения объектов и образцов соответственно) (см. рис. 3, в). Коэффициент скольжения f определяли по формуле

$$f = \frac{V_1 - V_3}{V_1} = \frac{V_2 - V_4}{V_2} = \text{const.} \quad (1)$$

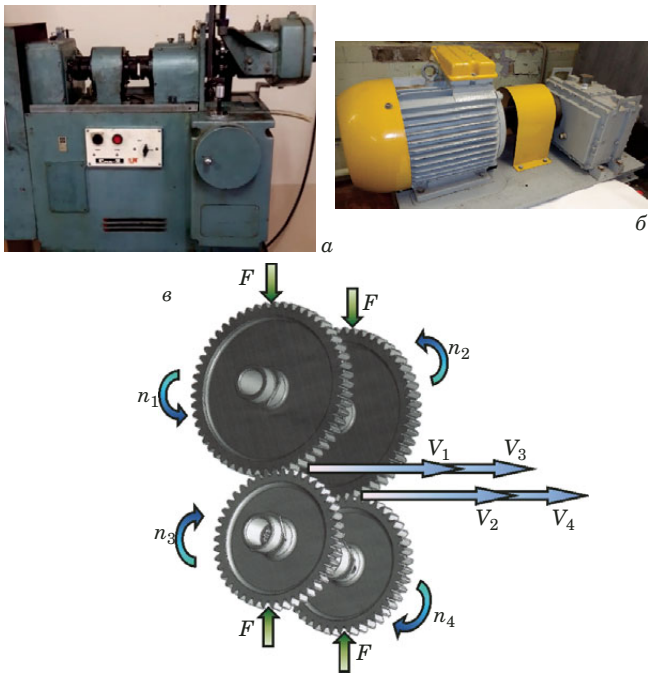


Рис. 3. Роликовая машина (а), установка замкнутого контура (б) и ее кинематическая схема (в)

Fig. 3. Roller machine (a), closed loop installation (b), and corresponding kinematic scheme (c)

Исследуемые образцы «работают» за счет передачи крутящего момента при сопряжении:

$$\begin{cases} V_3 \geq V_1, \\ V_4 \geq V_2. \end{cases} \quad (2)$$

Преимущества установки: 1) повышенная производительность в изучении свойств сопротивляемости материалов; 2) исключение перекоса осей при передаче крутящего момента (вследствие неравномерной нагрузки в зоне контакта) благодаря применению рессоры в качестве загрузочного элемента; 3) двусторонняя «работа» исследуемых объектов за счет изменения направления закрутки нагружающего элемента (рессоры).

Таблица 2. Твердость пограничной зоны и основного материала образцов из стали 20Х3МВФ-Ш после нитроцементации (числитель) и ионного азотирования (знаменатель)

Table 2. Hardness of the boundary zone and the base material of 20Kh3MVF-Sh steel samples after nitrocementation (numerator) and ion nitriding (denominator)

№ образца	Твердость упрочненного слоя вблизи сердцевины, HB (HV)	Твердость сердцевины, HB	Погрешность по параметру HB, %
1	395 (415)/474 (496)	383/380	3,13/24,74
2	399 (419)/477 (498)	380/375	5/27,2
3	372 (393)/452 (476)	350/370	6,29/22,16
4	370 (391)/459 (484)	355/375	4,23/22,4
5	384 (404)/459 (484)	380/375	1,05/22,4
Среднее	384 (404,4)/464,2 (487,6)	369,6/375	3,94/23,78

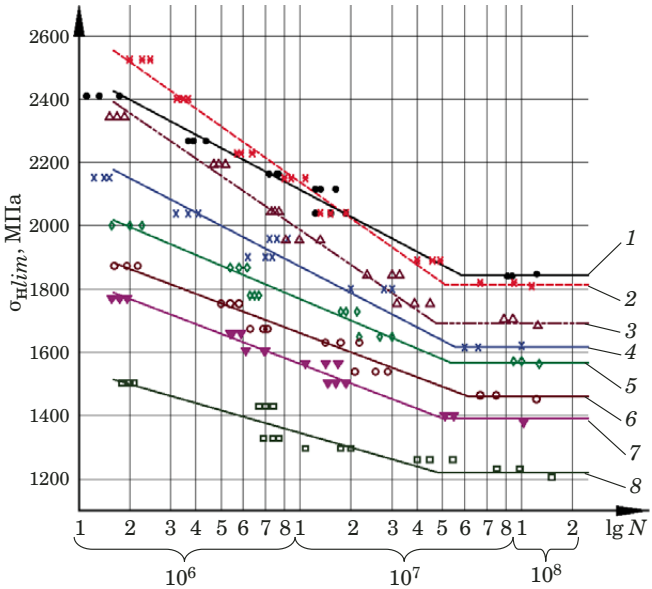


Рис. 4. Зависимости напряжений контакта σ_{Hlim} от циклов наработки N для образцов из сталей 20Х3МВФА-Ш (1, 5), 16Х3НВФМБ-Ш (2, 3), 18Х2Н4МА (4, 6), 12Х2Н4А(-Ш) (7, 8) после нитроцементации (1, 3, 4, 7) и ионного азотирования (2, 5, 6, 8)

Fig. 4. Dependences of σ_{Hlim} on the number of operating cycles N for steel samples 20Kh3MVFA-Sh (1, 5), 16Kh3NVFMB-Sh (2, 3), 18Kh2N4MA (4, 6), 12Kh2N4A(-Sh) (7, 8) after nitrocementation (1, 3, 4, 7) and ion nitriding (2, 5, 6, 8)

На рис. 4 для образцов из исследуемых сталей представлены зависимости напряжений контакта от циклов наработки (контактная выносливость) после нитроцементации и ионного азотирования.

Исследования твердости выявили, что пограничная полоса материала между упрочненным слоем и основой характеризуется при нитроцементации отсутствием резких изменений и постепенной тенденцией к плавному переходу.

Металлографические испытания показали соответствие азотированного слоя эталонной структуре при отсутствии дефектов упрочненного слоя и хрупкости. Фактическая глубина упрочнения составляет 0,24 – 0,25 мм (требование до-

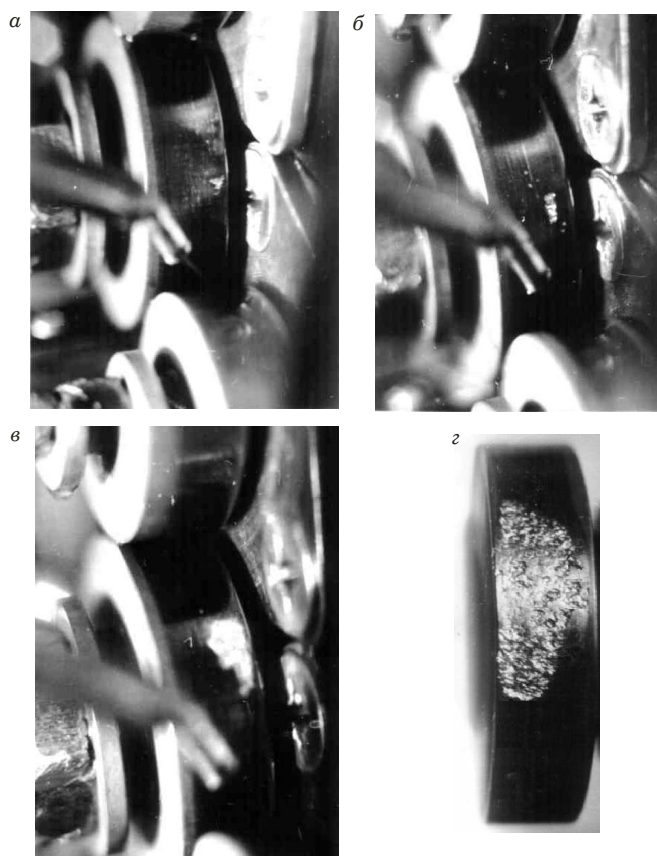


Рис. 5. Рост зоны повреждения на роликах из стали 20ХЗМВФА-Ш при циклах $7 \cdot 10^6$ (а), $3,5 \cdot 10^7$ (б), $4,8 \cdot 10^7$ (в), $8,1 \cdot 10^7$ (г)

Fig. 5. The growth of the damage zone on rollers made of steel 20Kh3MVFA-Sh at cycles 7×10^6 (a), 3.5×10^7 (b), 4.8×10^7 (c), 8.1×10^7 (d)

кументации — 0,2 – 0,4 мм). Текстура основного материала приемлемая.

Оценка твердости пограничной полосы диффузионного слоя и основного материала образцов 1 – 5 из стали 20ХЗМВФА-Ш (табл. 2) показывает отсутствие резких переходов от нитроцементированного слоя к сердцевине. Разница составляет не более 6,5 %, что в четыре раза меньше, чем при упрочнении ионным азотированием (27,2 %).

Величина контактных напряжений (см. рис. 4) для сочетаний образцов из сталей 20ХЗМВФА-Ш (нитроцементация) и 16ХЗНВФМБ-Ш (ионное азотирование) выше на 13 %, чем при других сочетаниях материалов и способов обработки. Фиксировали также минимальную разницу (2 %) по напряжениям контакта при нитроцементации для 20ХЗМВФА-Ш и 16ХЗНВФМБ-Ш.

На рис. 5 представлен процесс перехода от цельной поверхности к ее полному усталостному разрушению в результате питтинга. Видно, что незначительное проявление питтинга (цикл $7 \cdot 10^6$) сначала характеризуется мелкими ямками. Затем (при циклах $(3,5 - 4,8) \cdot 10^7$) формируются выраженные повреждения с переходом в

дальнейшем к полному нарушению целостности сопрягаемой поверхности (цикл $8,1 \cdot 10^7$).

Заключение

Таким образом, проведенные испытания показали, что химико-термическая обработка деталей из сталей 20ХЗМВФА-Ш, 16ХЗНВФМБ-Ш, 18Х2Н4МА и 12Х2Н4А в зависимости от способа насыщения формирует на их поверхности упрочненный слой с различными механическими свойствами, пограничной полосой и структурой. От методов обработки рабочих поверхностей зубчатых колес зависят свойства сопрягаемых поверхностей. При этом диффузионное насыщение сталей влияет на механические свойства материалов, формируется переходная полоса с отличными свойствами, которые нужно учитывать при проектировании зубчатых передач. По сравнению с азотированным слоем диффузионный нитроцементированный слой характеризуется равномерностью величины твердости в переходной зоне. Исследования контактной усталости позволяют сделать вывод, что для наиболее нагруженных зубчатых колес с учетом изменений механических свойств и структуры для обеспечения эксплуатационных требований оптимально применение сталей 16ХЗНВФМБ-Ш и 20ХЗМВФА-Ш в сочетании с ионным азотированием и нитроцементацией соответственно.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старков В. К. Физика и оптимизация резания материалов. — М.: Машиностроение, 2009. — 640 с.
2. Старков В. К. Обработка резанием. Управление стабильностью и качеством в автоматизированном производстве. — М.: Машиностроение, 1989. — 296 с.
3. Севальнев Г. С., Коробова Е. Н., Дворецков Р. М. и др. Влияние степени дисперсности структуры мартенсита и размера карбидной фазы на фрикционное взаимодействие в условиях сухого трения скольжения высокоуглеродистой комплексно-легированной стали / Авиационные материалы и технологии. 2022. № 6(112). С. 15 – 26. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-15-26
4. Сосновский Л. А. О выборе современного конструкционного металлического материала для механических систем ответственного назначения / Механика машин, механизмов и материалов. 2022. № 4(61). С. 86 – 96. DOI: 10.46864/1995-0470-2022-4-61-86-96

5. **Антонюк В. Е., Никифорович С. О.** Особенности стабилизации кольцевых заготовок / Механика машин, механизмов и материалов. 2023. № 1(62). С. 11 – 17. DOI: 10.46864/1995-0470-2023-1-62-11-17
6. **Севальнев Г. С., Коробова Е. Н., Романенко Д. Н., Дорошенко А. В.** Исследование влияния карбидной неоднородности на контактную выносливость высокоуглеродистой комплексно легированной стали / Упрочняющие технологии и покрытия. 2022. Т. 18. № 1(205). С. 36 – 40. DOI: 10.36652/1813-1336-2022-18-1-36-40
7. **Петрова В. Ф., Дроздов А. В., Гевлич С. О., Гусева А. А.** Исследование причины нестабильности ударной вязкости трубных заготовок из стали 40ХМФА / Черные металлы. 2023. № 4. С. 54 – 59. DOI: 10.17580/chm.2023.04.09
8. **Панов А. Н.** Прогнозирование циклической долговечности и анализ рисков несоответствий несущих конструкций мобильных машин / Тракторы и сельскохозяйственные машины. 2021. Т. 88. № 6. С. 45 – 53. DOI: 10.17816/0321-4443-2021-6-45-53
9. **Лебедев С. Ю.** Анализ методик расчета глубинной контактной выносливости / Омский научный вестник. 2022. № 2(182). С. 42 – 47. DOI: 10.25206/1813-8225-2022-182-43-47
10. **Лебедев С. Ю., Сызранцев В. Н.** Вероятность безотказной работы зубчатых цилиндрических передач: глубинная контактная выносливость / Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». 2022. Т. 22. № 2. С. 20 – 32. DOI: 10.14529/engin220202
11. **Lebedev S. Yu., Syzrantsev V. N.** Calculating the probability of the failure-free operation of spur gear transmissions / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2022. Issue 3. P. 13 – 24. DOI: 10.17804/2410-9908.2022.3.013-024
12. **Руденко С. П., Валько А. Л.** Построение кривых глубинной контактной усталости поверхностно упрочненных зубчатых колес / Механика машин, механизмов и материалов. 2022. № 2(59). С. 47 – 53. DOI: 10.46864/1995-0470-2022-2-59-47-53
13. **Валько А. Л., Руденко С. П., Сандомирский С. Г.** Перевод чисел твердости при испытаниях поверхностно-упрочненных стальных изделий / Литье и металлургия. 2022. № 3. С. 64 – 69. DOI: 10.21122/1683-6065-2022-3-64-69
14. **Руденко С. П., Валько А. Л., Сандомирский С. Г.** Определение эффективной толщины упрочненного слоя цементованных зубчатых колес / Механика машин, механизмов и материалов. 2022. № 3(60). С. 61 – 67. DOI: 10.46864/1995-0470-2022-3-60-61-67
15. **Морозов В. В., Иванченко А. Б., Жданов А. В., Кочетов Д. О.** Оценка нагрузочной способности цилиндрической самотормозящей зубчатой передачи методом конечных элементов в статическом режиме удержания нагрузки / Вестник машиностроения. 2022. № 10. С. 40 – 44. DOI: 10.36652/0042-4633-2022-10-40-44
16. **Безязычный В. Ф., Шеховцева Е. В.** Технологическое обеспечение изготовления зубчатых колес авиационных газотурбинных двигателей с учетом нестабильности физико-механических свойств их материалов / Научно-технологические исследования в машиностроении. 2023. № 8(146). С. 35 – 42. DOI: 10.30987/2223-4608-2023-35-42
17. **Трубин Г. К.** Контактная усталость материалов для зубчатых колес. — М.: Машгиз, 1962. — 404 с.
18. **Безязычный В. Ф., Шеховцева Е. В.** Повышение прочности материала зубчатых колес путем электроэрозионной и химико-термической обработок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 52 – 56.
3. **Sevalnev G. S., Korobova E. N., Dvoretzky R. M., et al.** The influence of the degree of dispersion of the martensite structure and the size of the carbide phase on the frictional interaction under conditions of dry sliding friction of high-carbon complex alloy steel / Aviat. Mater. Tekhnol. 2022. N 6(112). P. 15 – 26 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-15-26
4. **Sosnovsky L. A.** On the choice of modern structural metal material for mechanical systems of responsible purpose / Mekh. Mash. Mekhan. Mater. 2022. N 4(61). P. 86 – 96 [in Russian]. DOI: 10.46864/1995-0470-2022-4-61-86-96
5. **Antonyuk V. E., Nikiforovich S. O.** Features of stabilization of ring blanks / Mekh. Mash. Mekhan. Mater. 2023. N 1(62). P. 11 – 17 [in Russian]. DOI: 10.46864/1995-0470-2023-1-62-11-17
6. **Sevalnev G. S., Korobova E. N., Romanenko D. N., Doroshenko A. V.** Investigation of the effect of carbide heterogeneity on the contact endurance of high-carbon complex alloy steel / Uproch. Tekhnol. Pokryt. 2022. Vol. 18. N 1(205). P. 36 – 40 [in Russian]. DOI: 10.36652/1813-1336-2022-18-1-36-40
7. **Petrova V. F., Drozdov A. V., Gevlich S. O., Guseva A. A.** Investigation of the causes of instability of the impact strength of pipe blanks made of 40KHMFA steel / Cher. Met. 2023. N 4. P. 54 – 59 [in Russian]. DOI: 10.17580/chm.2023.04.09
8. **Panov A. N.** Forecasting cyclic durability and risk analysis of nonconformities of load-bearing structures of mobile machines / Traktory Sel'khoz mash. 2021. Vol. 88. N 6. P. 45 – 53 [in Russian]. DOI: 10.17816/0321-4443-2021-6-45-53
9. **Lebedev S. Yu.** Analysis of methods for calculating deep contact endurance / Omsk. Nauch. Vestn. 2022. N 2(182). P. 42 – 47. DOI: 10.25206/1813-8225-2022-182-43-47 [in Russian]
10. **Lebedev S. Yu., Syzrantsev V. N.** Probability of trouble-free operation of gear cylindrical gears: deep contact endurance / Vestn. YuUrGU. 2022. Vol. 22. N 2. P. 20 – 32 [in Russian]. DOI: 10.14529/engin220202
11. **Lebedev S. Yu., Syzrantsev V. N.** Calculating the probability of the failure-free operation of spur gear transmissions / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2022. Issue 3. P. 13 – 24. DOI: 10.17804/2410-9908.2022.3.013-024
12. **Rudenko S. P., Valko A. L.** Construction of curves of deep contact fatigue of surface-hardened gears / Mekh. Mash. Mekhan. Mater. 2022. N 2(59). P. 47 – 53 [in Russian]. DOI: 10.46864/1995-0470-2022-2-59-47-53
13. **Valko A. L., Rudenko S. P., Sandomirsky S. G.** Translation of hardness numbers during tests of surface-hardened steel products / Lit'e Metallurg. 2022. N 3. P. 64 – 69 [in Russian]. DOI: 10.21122/1683-6065-2022-3-64-69
14. **Rudenko S. P., Valko A. L., Sandomirsky S. G.** Determination of the effective thickness of the hardened layer of cemented gears / Mekh. Mash. Mekhan. Mater. 2022. N 3(60). P. 61 – 67 [in Russian]. DOI: 10.46864/1995-0470-2022-3-60-61-67
15. **Morozov V. V., Ivanchenko A. B., Zhdanov A. V., Kochetov D. O.** Evaluation of the load capacity of a cylindrical self-braking gear train by the finite element method in static load retention mode / Vestn. Mashinostr. 2022. N 10. P. 40 – 44 [in Russian]. DOI: 10.36652/0042-4633-2022-10-40-44
16. **Bezyazychny V. F., Shehovtseva E. V.** Technological support for the manufacture of gears of aviation gas turbine engines, taking into account the instability of the physical and mechanical properties of their materials / Naukoem. Tekhnol. Mashinostr. 2023. N 8(146). P. 35 – 42 [in Russian]. DOI: 10.30987/2223-4608-2023-35-42
17. **Trubin G. K.** Contact fatigue of materials for gears. — Moscow: Mashgiz, 1962. — 404 p. [in Russian].
18. **Bezyazychny V. F., Shehovtseva E. V.** Increasing the strength of gear teeth material by electroerosive machining and thermochemical treatment / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 6. P. 52 – 56 [in Russian].

REFERENCES

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-54-62>

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ, РЕАКЦИЙ НА НИХ И ПРЕДЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ НАГРУЖЕНИЯ

© Николай Андреевич Махутов, Михаил Матвеевич Гаденин*

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4; *e-mail: safety@imash.ru

*Статья поступила 1 марта 2024 г. Поступила после доработки 1 марта 2024 г.
Принята к публикации 28 марта 2024 г.*

Отмечено, что при работе технических систем, как правило, реализуется так называемое нестационарное нагружение, при котором внешние нагрузки возрастают или убывают произвольным образом. При этом для инженерных расчетов практический интерес представляют конечные соотношения между деформациями и напряжениями. Показано, что для решения задач простых циклических нагружений могут быть использованы уравнения состояния в конечных соотношениях, базирующиеся на теории малых упругопластических деформаций. В этом случае для анализа рассматриваемых условий нестационарного циклического нагружения существенным оказывается наличие единой обобщенной диаграммы деформирования, предполагающей конечную связь между соответствующими компонентами напряжений и деформаций как для исходной, так и циклической стадий деформирования. На основе этого установлено, что для анализа условий достижения предельных состояний на всех стадиях жизненного цикла критериальная база и система расчетных уравнений оказываются очень сложными ввиду множества учитываемых в них факторов. К их числу в первую очередь относятся внешние и внутренние воздействия природного, техногенного, антропогенного характеров, усилия от этих воздействий, а также реакции объектов на такие воздействия и нагрузки. При этом комплекс критериев, определяющих предельное состояние, представляется в виде функциональной зависимости, характеризующей, с одной стороны, совокупность силовых и деформационных параметров состояния технической системы, а с другой — комплекс критериальных характеристик конструкционных материалов с учетом их изменения в процессе эксплуатации. Важнейшим этапом определения условий достижения предельного состояния, обуславливающего разрушение, является установление критических элементов, определяющих риски возникновения аварийных и катастрофических ситуаций, в которых инициируются процессы локальных и магистральных разрушений. В этом случае переход эксплуатируемого объекта из проектной области в зоны возникновения отказов, аварий и катастроф происходит при достижении параметрами поврежденности, дефектности и риска их критических значений.

Ключевые слова: циклическое упругопластическое деформирование; нестационарные режимы; внешние воздействия; нагрузки; реакции конструкций; прочность; предельные состояния; накопление повреждений; критерии разрушения.

ANALYSIS OF SPECTRA OF EXTERNAL IMPACTS, REACTIONS TO THEM AND LIMIT STATES UNDER THE NON-STATIONARY MODES OF LOADING

© Nikolay A. Makhutov, Mikhail M. Gadenin*

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

Received March 1, 2024. Revised March 1, 2024. Accepted March 28, 2024.

It is noted that under real operating conditions of technical systems the so-called non-stationary loading in which external loadings increase or decrease arbitrarily is realized most often. At the same time final ratios between strains and stresses are of practical interest to engineering calculations. It is shown that for simple cyclic loadings the state equations in final ratios which are based on the theory of small elastic-plas-

tic strains can be used. In this case the existence of the uniform generalized deformation diagram assuming a final relation between the corresponding components of stresses and strains both for initial and cyclic stages of deformation is essential for the analysis of considered conditions of a non-stationary cyclic loading. The analysis of conditions of achieving limit states at all stages of the life cycle the criteria base and the system of the computation equations become more complicated and more saturated by the factors taken into account and among them first external and internal impacts of natural, technogenic, anthropogenous origin, load from these impacts, and the reactions of installations to such impacts and loads as well. At the same time a set of criteria defining a limit state is presented in the form of a functional dependence characterizing a set of force and deformation parameters of the state of technical system on the one hand, and, on the other hand, a complex of criterion characteristics of constructional materials taking into account their change during operation. The most important step of determining conditions for achievement of the limit state causing fracture is establishing the critical parts that determine risks of emergency and catastrophic situations in which processes of local and main fractures are initiated. In this case transition of the operated installation from design area to the area of initiation of refusals, accidents and disasters occurs when the parameters of damage, defectiveness and risk reach their critical values.

Keywords: cyclic elastoplastic deformation; non-stationary modes; external impacts; loads; structure responses; strength; limit states; damage accumulation; failure criteria.

Введение

В условиях эксплуатации элементов конструкций, как правило, реализуется так называемое нестационарное нагружение, при котором внешние нагрузки возрастают или убывают произвольным образом [1 – 4]. Для некоторых частных случаев таких режимов нагружения процесс упругопластического деформирования можно удовлетворительно описать на основе уравнений состояния дифференциального типа, например, теории течения с комбинированным упрочнением [5]. Вместе с тем для инженерных расчетов практический интерес представляют конечные соотношения между деформациями и напряжениями, которые имеют преимущество по сравнению с соответствующими дифференциальными соотношениями, позволяя с меньшими экспериментальными и вычислительными затратами решать практические задачи. Известно, что в случаях траекторий деформации малой кривизны, траекторий в виде ломаных и некоторых других типов линий уравнения теории течения, как и при простом нагружении, значительно упрощаются, трансформируясь в соотношения конечно-го типа [5].

Циклическое упругопластическое нагружение относится к типу сложных нагружений, когда в его процессе происходит изменение направляющих тензоров напряжений и деформаций. В известном решении такой задачи вводится класс так называемых простых циклических нагружений, при которых направляющий тензор напряжений не изменяется, а направляющий тензор деформаций только один раз меняет знак. Простое циклическое нагружение, как оказалось, довольно часто имеет место в реальных условиях работы конструкций. Для этого класса задач разработаны уравнения состояния в конечных соотношениях, базирующиеся на теории малых упругопластических деформаций [1, 5].

Достаточная точность предложенных в этом случае уравнений доказана многочисленными экспериментальными данными. Подтверждением правильности такого подхода для простых циклических нагружений явилось и экспериментальное обоснование наличия обобщенной диаграммы малоциклового нагружения. При нормальных и повышенных температурах обобщенная диаграмма позволяет учесть эффект Баушингера, поцикловую трансформацию свойств материалов, выражающуюся в циклическом упрочнении, разупрочнении и стабилизации при наличии или отсутствии циклической анизотропии, а также их изменение по времени нагружения в связи с проявлением реологических эффектов [1 – 5].

В области высоких температур, когда реологические факторы становятся существенными, обобщенная диаграмма представляется в виде изоциклических кривых, образующихся на основе не зависящих от времени нагружения «мгновенных» диаграмм циклического упругопластического деформирования, и изохронных кривых, получаемых путем введения в целях отражения эффекта частоты и длительности нагружения функции общего времени деформирования. Для учета высокотемпературной выдержки под напряжением вводят функции, характерные для описания обычной ползучести, но с поцикловой трансформацией деформаций, накопленных на предыдущих этапах нагружения [4 – 8].

Таким образом, для анализа рассматриваемых режимов нагружения существенным оказывается наличие единой диаграммы деформирования, предполагающей конечную связь между соответствующими компонентами напряжений и деформаций как для исходного статического, так и циклического деформирования. При этом экспериментально показано, что при различных видах однопараметрических пропорциональных

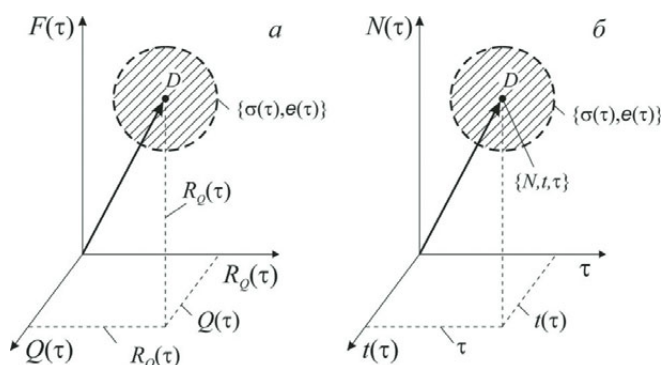


Рис. 1. Основные параметры эксплуатационных воздействий $Q(\tau)$, реакций $R_Q(\tau)$ и усилий $F(\tau)$ (а), а также характеристик нагружения во времени τ по числу циклов $N(\tau)$ и температурам $t(\tau)$ (б)

Fig. 1. Key parameters of service impacts $Q(\tau)$, reactions $R_Q(\tau)$ and loads $F(\tau)$ (a) and characteristics of loading in time τ , on number of the cycles $N(\tau)$ and temperatures $t(\tau)$ (b)

нагружений, охватывающих достаточно контрастные случаи напряженных состояний (растяжение – сжатие, сдвиг – сдвиг), подтверждается наличие единой кривой статического и циклического деформирования при ее выражении в параметрах интенсивностей напряжений и деформаций. Независимость в указанных испытаниях диаграмм деформирования от вида напряженного состояния дает основание предположить возможность использования такой единой кривой и в общем случае неоднородного напряженного состояния. Отмеченные обстоятельства позволяют полагать возможным использование деформационной теории для решения соответствующих задач пластичности и ползучести при малоцикловом нагружении.

Вместе с тем в эксплуатационных условиях работы элементов конструкций возможны ситуации, когда выполняются достаточно произвольные, непропорциональные типы нестационарных нагружений, например, при наложении на циклический процесс статической составляющей, обуславливающей напряженное состояние, отличное от простого циклического нагружения. Для таких условий сложного малоциклового нагружения наличие единой кривой деформирования и возможность использования деформационной теории не очевидны и требуется специальное исследование этого вопроса.

Важным с научной и прикладной точек зрения является распространение уравнений состояния в конечных соотношениях на некоторые характерные режимы циклического упругопластического нагружения. Существенный интерес в этом направлении представляет экспериментальное исследование закономерностей деформирования при типах малоциклового нагружения,

отличающихся от близких к простым режимам. Практический интерес представляют, например, малоцикловые режимы нагружения при наличии компоненты напряжений, неизменной во время циклических испытаний, либо режимы приложения циклических нагрузок при одновременном их действии с отличающимися частотами [4, 9 – 12]. При этом важно экспериментальное обоснование применимости деформационной теории пластичности с оценкой точности расчетов при ее использовании для указанных типов сложных малоцикловых режимов нагружения.

Анализ текущих состояний несущих конструкций и воздействий на них в процессе эксплуатации

В общем случае на всех стадиях жизненного цикла (при проектировании, изготовлении и эксплуатации) сложных технических систем [1 – 4], включающих объекты разного уровня опасностей (технического регулирования, опасные производственные, критически важные, стратегически важные) подлежат учету следующие основные факторы [5]:

внешние и внутренние воздействия $Q(\tau)$ (природные, техногенные, антропогенные);

усилия $F(\tau)$ от этих воздействий и других факторов (в том числе механические — от давления, массы, сил инерции и т.д.; тепловые — от неравномерного распределения температур и (или) неоднородности теплофизических свойств материалов; электромагнитные — от воздействия электромагнитных полей и др.);

реакции объектов $R_Q(\tau)$ на воздействия $Q(\tau)$ и усилия $F(\tau)$.

Тогда суммарные эксплуатационные нагрузки от разного рода воздействий и реакций на них

$$F(\tau) = \{Q(\tau), R(\tau)\} \quad (1)$$

создают в анализируемом объекте D (рис. 1) соответствующие напряжения $\sigma(\tau)$ и деформации $\epsilon(\tau)$:

$$\{\sigma(\tau), \epsilon(\tau)\} = f\{R(\tau)\}. \quad (2)$$

С учетом параметров эксплуатационного нагружения — времени τ , числа циклов нагружения $N(\tau)$, температуры $t(\tau)$ (см. рис. 1), а также эксплуатационных усилий $F(\tau)$, определяемых по (1), напряжений $\sigma(\tau)$ и деформаций $\epsilon(\tau)$ согласно (2) строят временные зависимости названных параметров — $F(\tau)$, $t(\tau)$, $\sigma(\tau)$, $\epsilon(\tau)$. Эти зависимости являются исходными для анализа параметров прочности, ресурса, надежности и безопасности технических систем. Величины $F(\tau)$, $t(\tau)$ и τ , как правило, задаются режимами эксплуатации.

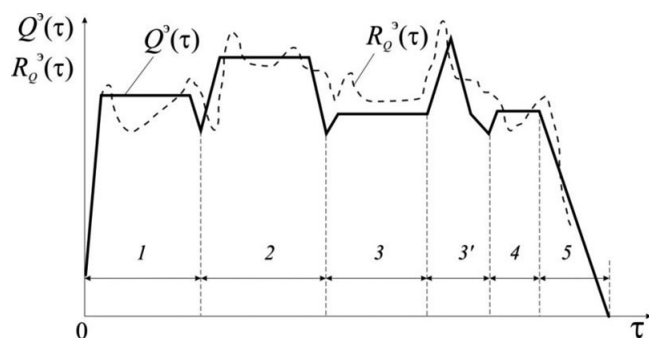


Рис. 2. Временные характеристики эксплуатационных воздействий $Q^3(\tau)$ и реакций на них $R_Q^3(\tau)$ при штатных режимах различных стадий жизненного цикла

Fig. 2. Time characteristics of service impacts $Q^e(\tau)$ and responses to them $R_Q^e(\tau)$ under regular operation modes at different stages of the lifetime

Анализ спектров эксплуатационных воздействий и реакций на них в штатных ситуациях

По мере повышения рабочих параметров и усложнения рабочих процессов в сложных технических системах (атомные реакторы, ракетно-космические комплексы, летательные аппараты) имеет место выраженная тенденция к расширению во времени τ спектров воздействий на них [1 – 5, 8, 13 – 15]:

эксплуатационных $Q^3(\tau)$;

реакций $R_Q^3(\tau)$ на эти воздействия на всех стадиях жизненного цикла.

При этом реакции $R_Q^3(\tau)$ оказываются сложным функционалом воздействий $Q^3(\tau)$:

$$R_Q^3(\tau) = F_R\{Q^3(\tau)\}. \quad (3)$$

Например, на рис. 2 приведены временные характеристики эксплуатационных воздействий и реакций на них на различных стадиях жизненного цикла: 1 — монтаж и подготовительные испытания; 2 — предпусковые испытания на повышенных режимах; 3 — стационарный режим; 3' — возникновение аварийных режимов и срабатывание систем защиты; 4 — выход на стационарный режим; 5 — плановый останов.

В состав эксплуатационных воздействий $Q^3(\tau)$ входят:

механические воздействия $Q_m^3(\tau)$, например, за счет изменения давлений p , числа оборотов n монтажных усилий;

тепловые воздействия $Q_t^3(\tau)$ — за счет изменения температур t рабочих тел и окружающей среды;

электромагнитные воздействия $Q_{эм}^3(\tau)$ — за счет изменения электромагнитных полей в технической системе и окружающей среде.

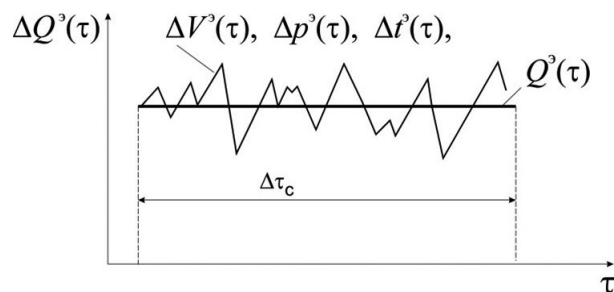


Рис. 3. Изменение параметра $\Delta Q^e(\tau)$ воздействий от вибраций $\Delta V(\tau)$, пульсаций давления $\Delta p(\tau)$ и температур $\Delta t(\tau)$ на стадии τ_c жизненного цикла

Fig. 3. Change of parameter $\Delta Q^e(\tau)$ of impacts from vibrations $\Delta V(\tau)$, pulsations of pressure $\Delta p(\tau)$ and temperatures $\Delta t(\tau)$ at the stage τ_c of the lifetime

В результате получим

$$Q^3(\tau) = F_R\{Q_m^3(\tau), Q_t^3(\tau), Q_{эм}^3(\tau)\}. \quad (4)$$

Реакции $R_Q^3(\tau)$ несущих элементов на воздействия $Q^3(\tau)$ в соответствии с (3) связаны со сложным перераспределением усилий в этих элементах, возникновением сложных траекторий переходных режимов на каждой из стадий $\Delta\tau_c$ жизненного цикла (рис. 3). В эти спектры для каждой из стадий жизненного цикла $\Delta\tau_c$ входят: механические колебания и вибрации $\Delta V^3(\tau)$ в несущих элементах; эксплуатационные пульсации давлений $\Delta p^3(\tau)$; пульсации от тепловых воздействий $\Delta t^3(\tau)$.

При техническом диагностировании состояния несущих элементов в штатных и неповрежденных состояниях по параметрам $Q^3(\tau)$, $R_Q^3(\tau)$, $\Delta V(\tau)$, $\Delta p^3(\tau)$, $\Delta t^3(\tau)$ в соответствии с выражениями (3), (4) и рис. 2 и 3 устанавливаются максимальные (max), амплитудные (a) величины и размахи (τ) внешних воздействий $Q_{max}^3(\tau)$, $Q_a^3(\tau)$, $\Delta Q^3(\tau)$, а также реакций на эти воздействия $R_{Q_{max}}^3(\tau)$, $R_{Q_a}^3(\tau)$, $\Delta R_Q^3(\tau)$ с оценкой соответствующих корреляционных функций F_R :

$$\begin{aligned} \{R_{Q_{max}}^3(\tau), R_{Q_a}^3(\tau), \Delta R_Q^3(\tau)\} = \\ = F_R\{Q_{max}^3(\tau), Q_a^3(\tau), \Delta Q^3(\tau)\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Как правило, регистрируемые параметры по выражению (5) характеризуют рабочие режимы в штатных состояниях. При этом основой для продолжения безопасной штатной эксплуатации объекта служат назначаемые допустимые границы изменения базовых параметров $[Q]$, $[R_Q]$:

$$\{Q_{max}^3(\tau), R_{Q_{max}}^3(\tau)\} \leq \{[Q_{max}], [R_{Q_{max}}]\}, \quad (6)$$

$$\{Q_a^3(\tau), R_{Q_a}^3(\tau)\} \leq \{[Q_a], [R_{Q_a}]\}, \quad (7)$$

$$\{\Delta Q^3(\tau), \Delta R_Q^3(\tau)\} \leq \{[\Delta Q], [\Delta R_Q]\}. \quad (8)$$

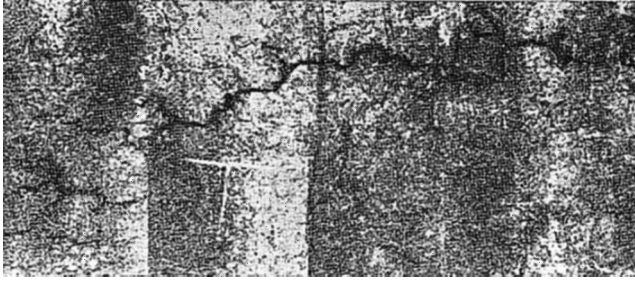


Рис. 4. Рассредоточенные микротрещины на поверхности образца при малоцикловом нагружении и их слияние в магистральную макротрещину

Fig. 4. Initiation of the dispersed microcracks on a surface of the specimen at a low cycle loading and their confluence in the main macrocrack

Допускаемые значения параметров $[Q]$, $[R_Q]$ для штатных режимов и состояний назначаются, как правило, независящими от времени τ на заданной стадии эксплуатации.

Изменение спектров воздействий и реакций в поврежденных состояниях с учетом накопленных повреждений

Как уже отмечалось (см. рис. 1), внешние воздействия $Q^3(\tau)$ и соответствующие им реакции $R_Q(\tau)$ по выражениям (3) – (5) являются источником возникновения напряжений $\sigma^3(\tau)$ и деформаций $e^3(\tau)$ в опасных несущих элементах, их критических зонах, сечениях и точках [5]:

$$\{\sigma^3(\tau), e^3(\tau)\} = F_{\sigma, e}\{Q^3(\tau), R_Q(\tau)\}. \quad (9)$$

Напряженно-деформированные состояния (НДС) в этих элементах, зонах, сечениях и точках устанавливаются на основе уравнений состояния, параметры которых зависят от механических свойств конструкционных материалов (пределов текучести σ_T , прочности σ_B , пластичности ψ_K , модуля упругости E , показателя упрочнения m):

$$\{\sigma - e\} = F_{\sigma - e}\{\sigma_T, \sigma_B, E, m, \psi_K\}. \quad (10)$$

В соответствии с силовыми (σ) и деформационными (e) критериями условия достижения предельных (критических) состояний по напряжениям σ_K и деформациям e_K с учетом выражений (4) – (6) записываются в форме

$$\{\sigma_{\max}^3(\tau), \sigma_a^3(\tau), \Delta\sigma^3(\tau)\} \leq \{[\sigma_{\max}], [\sigma_a], [\Delta\sigma]\}, \quad (11)$$

$$\{e_{\max}^3(\tau), e_a^3(\tau), \Delta e^3(\tau)\} \leq \{[e_{\max}], [e_a], [\Delta e]\}. \quad (12)$$

Допускаемые напряжения $[\sigma]$ и деформации $[e]$ устанавливаются по критическим величинам

σ_K, e_K с введением в рассмотрение соответствующих запасов n_σ, n_e :

$$\{\sigma^3(\tau), e^3(\tau)\} \leq \{[\sigma], [e]\} = \left\{ \frac{\sigma_K}{n_\sigma}, \frac{e_K}{n_e} \right\}. \quad (13)$$

В выражениях (11) – (13) допускаемые напряжения $[\sigma]$ и деформации $[e]$ принимаются зависящими от времени (τ). Напряжения $\sigma(\tau)$ и деформации $e(\tau)$ в силу наличия эксплуатационных воздействий и реакций на них, а также протекающих временных процессов деградации материалов и, соответственно, несущих элементов обуславливают накопление в них повреждений $d^3(\tau)$ [4, 5, 9]:

$$d^3(\tau) = F_d\{\sigma(\tau), e(\tau), \sigma_K(\tau), e_K(\tau)\}. \quad (14)$$

На нано-, микро-, мезоуровнях эти повреждения оцениваются через дислокации, вакансии, поры, микротрещины в пределах структурных составляющих и через мезотрещины в пределах конгломератов зерен. Их относят к рассредоточенным повреждениям [4, 5], изменяющим механические свойства ($\sigma_T, \sigma_B, E, m, \psi_K$):

$$\{\sigma_T(\tau), \sigma_B(\tau), E(\tau), m(\tau), \psi_K(\tau)\} = F_d\{d^3(\tau)\}. \quad (15)$$

Слияние микротрещин (рис. 4) приводит к возникновению и развитию макротрещин

$$l(\tau) = F_l\{\sigma^3(\tau), e^3(\tau)\} = F_l\{d^3(\tau)\}. \quad (16)$$

В прямой постановке при традиционных подходах для анализа состояний технических объектов в качестве исходных на основе (3) – (8) принимаются:

внешние переменные во времени воздействия $Q^3(\tau)$ с неизменными начальными параметрами $Q_{\max}^3(\tau), Q_a^3(\tau), \Delta Q^3(\tau)$, не зависящими от повреждений $d^3(\tau)$ и $l^3(\tau)$;

переменные во времени реакции $R_Q^3(\tau)$ на воздействия $Q^3(\tau)$ с параметрами $R_{Q_{\max}}^3(\tau), R_{Q_a}^3(\tau), d^3(\tau)$ и $l^3(\tau)$, также не зависящими от повреждений $d^3(\tau)$ и $l^3(\tau)$.

Теоретические исследования и практические разработки [1, 5] показывают, что эти допущения требуют уточнения и перехода от решения прямых задач по (3) – (8) к решению связных задач с учетом выражений (9) – (16).

Накапливаемые повреждения $d^3(\tau)$ и развитие трещин $l^3(\tau)$ вызывают изменение в первую очередь реакций $R_Q^3(\tau)$ на внешние воздействия $Q^3(\tau)$ даже в предположении их неизменности:

$$R_Q^3(\tau) = F_{dl}\{d^3(\tau), l^3(\tau)\}. \quad (17)$$

В уточненном анализе значительные изменения $R_Q^3(\tau)$ по (17) могут вызвать изменение параметров внешних воздействий в обратном по сравнению с (5) порядке:

$$Q^3(\tau) = F_Q\{R_Q^3(\tau)\} = F_Q\{d^3(\tau), l^3(\tau)\}. \quad (18)$$

Измененные воздействия $Q^3(\tau)$ по (18) и реакции $R_Q^3(\tau)$ по (17) на основе (9) вызовут дополнительное изменение параметров уравнений состояния (10) и параметров напряженно-деформированных состояний по (11) – (15):

$$\{\sigma - e\} = F_{\sigma-e}\{\sigma_t(\tau), \sigma_b(\tau), E(\tau),$$

$$m(\tau), \psi_k(\tau), d^3(\tau), l^3(\tau)\}, \quad (19)$$

$$\{\sigma^3 - e^3\} = F_{\sigma^3-e^3}\{d^3(\tau), l^3(\tau)\}. \quad (20)$$

Измененные напряженно-деформированные состояния, в свою очередь, по (14) и (16) создадут новые, возросшие по величине повреждения $d_n^3(\tau)$ и трещины $l_n^3(\tau)$:

$$d_n^3(\tau) \geq d^3(\tau), \quad l_n^3(\tau) \geq l^3(\tau). \quad (21)$$

Измененные $Q^3(\tau)$, $R_Q^3(\tau)$, $d_n^3(\tau)$ и $l_n^3(\tau)$ становятся причиной изменения спектров воздействий $Q^3(\tau)$ по (18) и реакций $R_Q^3(\tau)$ по (17). Тогда временные процессы по рис. 2 и 3 изменятся в сторону повышения всех определяющих спектральных параметров — $Q_n^3(\tau)$, $Q_{n\max}^3(\tau)$, $Q_{na}^3(\tau)$, $\Delta Q_n^3(\tau)$, $\Delta V_n(\tau)$, $\Delta p_n(\tau)$, $\Delta t_n(\tau)$, $R_{Qn}^3(\tau)$, $R_{Q\max}^3(\tau)$, $R_{Qa}^3(\tau)$, $\Delta R_{Qn}^3(\tau)$.

Измененные процессы и параметры состояний (в развитие рис. 3) показаны на рис. 5, где 1 — протекание исходных, заданных воздействий $Q^3(\tau)$ без учета кинетики повреждений и трещин по рис. 3; 2 — кинетика уточненных воздействий $Q_n^3(\tau)$ с учетом повреждений и трещин; 3 — спектральные изменения контролируемых параметров вибраций $\Delta V_n(\tau)$, пульсаций давления $\Delta p_n(\tau)$ и температур $\Delta t_n(\tau)$ с учетом повреждений и трещин.

В соответствии с выражениями (14) – (21) и рис. 5 уточненный анализ $Q_n^3(\tau)$, $R_{Qn}^3(\tau)$, $\Delta V_n(\tau)$, $\Delta p_n(\tau)$, $\Delta t_n(\tau)$ с учетом развивающейся повреждаемости $d_n^3(\tau)$ и дефектности $l_n^3(\tau)$ должен осуществляться на основе решения связанных задач методом последовательных приближений.

Условия достижения предельных состояний

Комплекс критериев, определяющих предельное состояние элементов технической систе-

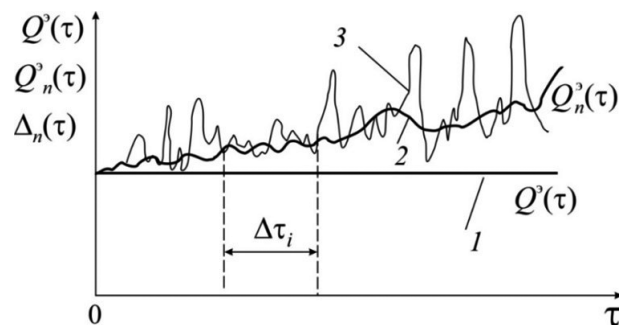


Рис. 5. Изменение параметров состояний на стадии эксплуатации τ

Fig. 5. Change of parameters of states at the stage of service τ

мы, можно представить в виде функциональной зависимости

$$\Phi_{N,t,\tau}\{\{\sigma, e\}, N, t, \tau\} = \Phi_K, \quad (22)$$

левая часть которой характеризуется совокупностью параметров (силовых, деформационных и др.) состояния технической системы, отражающих ее реакцию на внешние (в том числе аварийные) воздействия, а правая — комплексом аналогичных, но критериальных характеристик материала (элемента конструкции). Значение $\Phi_{N,t,\tau}$ в критериальных соотношениях устанавливаются расчетом, а критериальные характеристики материала Φ_K определяют из эксперимента на образцах, моделях или натурных элементах конструкций.

Одним из этапов жизненного цикла технической системы является развитие трещин в ее элементах. При действии различного типа нагрузок в зависимости от уровня динамических напряжений (деформаций) и числа циклов нагружения, как показано выше, происходит накопление повреждений в материале на уровне микроструктуры, что приводит к изменению физических свойств материала, а в дальнейшем — к дефектам в виде возникновения и развития микро-, и макротрещин.

В соответствии с действующими нормативными материалами [5] расчеты циклической прочности проводят по трем параметрам:

по размахам местных циклических напряжений с оценкой прочности в зонах повышенной напряженности с учетом концентрации напряжений, термических и остаточных напряжений;

по амплитудам приведенных напряжений с оценкой возможности образования трещин и введением запасов по амплитудам;

по числу циклов до образования трещин с оценкой ресурса (долговечности) при заданных амплитудах напряжений и с введением запаса по долговечности.

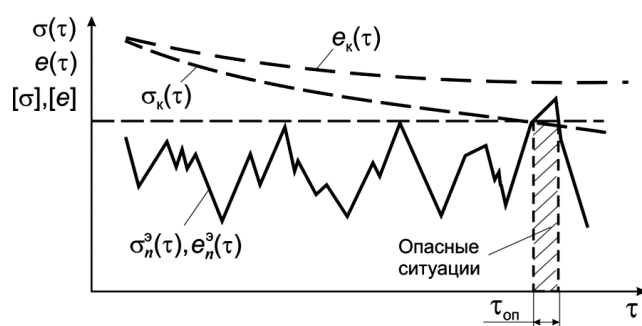


Рис. 6. Кинетика расчетных значений номинальных эксплуатационных напряжений и деформаций на протяжении жизненного цикла

Fig. 6. Kinetics of calculated values of nominal service stresses and strains throughout the lifetime

При этом по данным об эксплуатационных нагрузках F и температурах t расчетом или экспериментом на всей стадии жизненного цикла τ , включая и периоды возникновения опасных ситуаций $\tau_{оп}$ (рис. 6), устанавливают номинальные эксплуатационные напряжения $\sigma_n^3(\tau)$ и деформации $e_n^3(\tau)$, по которым с учетом рассмотренной выше кинетики критических значений напряжений $\sigma_k(\tau)$ и деформаций $e_k(\tau)$ и уровней их допускаемых значений $[\sigma]$ и $[e]$ определяют параметры текущего состояния объекта.

По полученным значениям $\sigma_n^3(\tau)$ и $e_n^3(\tau)$ с учетом коэффициентов концентрации напряжений и деформаций находят размахи локальных приведенных напряжений и строят схемы циклов изменения этих приведенных напряжений $(\sigma_{пр})_{max k}$ или деформаций $(e_{пр})_{max k}$ с учетом влияния всего

комплекса технологических и эксплуатационных факторов.

Для инженерных расчетов исходные параметры прочности и пластичности материала определяют, как правило, в процессе лабораторных испытаний при циклическом нагружении с синусоидальной или треугольной формой циклов (рис. 7, а).

Формы циклов нестационарных эксплуатационных режимов нагружения имеют, как правило, более сложный характер (см. рис. 2, б), который при определенных упрощениях может быть смоделирован двухчастотными режимами с произвольно изменяющейся (рис. 7, в) или постоянной (рис. 7, з) амплитудой наложенных высокочастотных напряжений $\sigma_{ав}$ [4, 9 – 12]. Как показано выше, большее приближение моделируемых условий нагруженности к реальным условиям и введение в рассмотрение влияния кинетики повреждаемости материала на параметры уравнений состояния являются действенным шагом к уточнению применяемых методов расчетов элементов оборудования на прочность, долговечность и безопасность его эксплуатации.

Важнейшим этапом определения условий достижения предельного состояния анализируемого оборудования, обуславливающего его разрушение, является выбор критических элементов потенциально опасных компонентов, определяющих риски возникновения аварийных и катастрофических ситуаций. Для таких критических элементов на базе расчетно-экспериментального определения их напряженно-деформированных и предельных состояний устанавливаются крити-

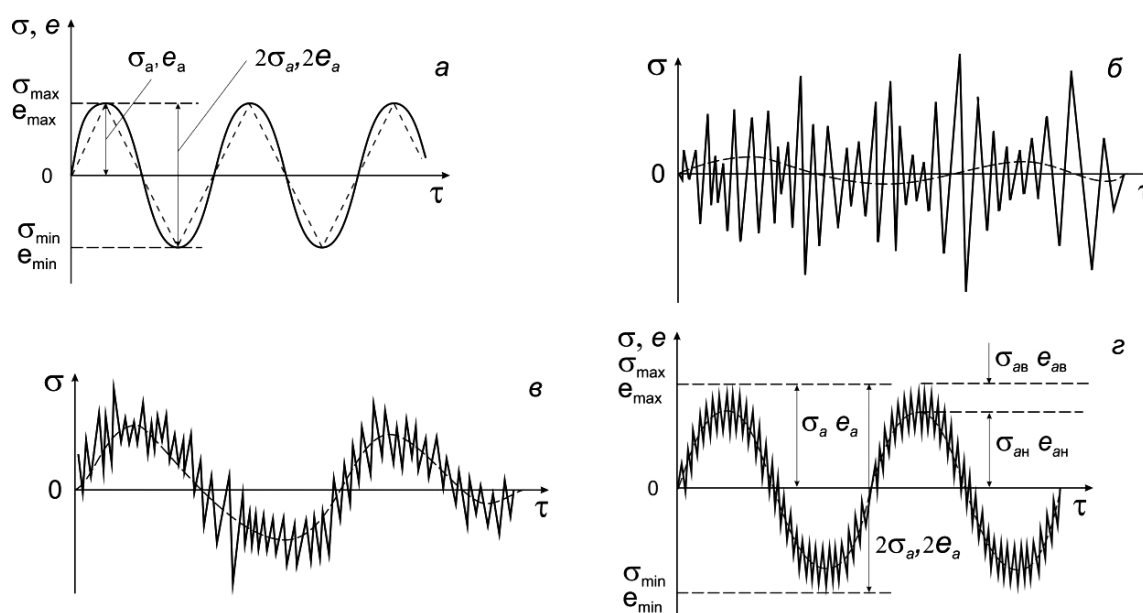


Рис. 7. Регулярные (а) и нерегулярные (б, в) эксплуатационные и модельный двухчастотный (z) режимы циклического нагружения

Fig. 7. Regular (a) and irregular service (b, c) and model two-frequency (d) modes of cyclic loading

ческие зоны этих элементов и критические точки в них, которые в конечном счете и инициируют процессы магистральных разрушений.

Схема образования и развития зон и опасных процессов накопления повреждений $d(\tau)$, развития трещин $l(\tau)$, нарастания рисков $R(\tau)$ в соответствии с изложенным подходом показана на рис. 8.

По величинам допускаемого времени эксплуатации $[\sigma]$ при соответствующих допускаемых напряжениях $[\sigma]$ и деформациях $[e]$ назначают проектные расчетные сроки службы τ_c рассматриваемого объекта. Переход объекта из области проектного решения в зоны отказов, аварий и катастроф происходит при достижении параметрами поврежденности $d_k(\tau)$, дефектности $l_k(\tau)$ и риска $R_k(\tau)$ их критических значений в точке «К».

Заключение

Таким образом, при анализе условий достижения предельных состояний на всех стадиях жизненного цикла, которые имеют место при обосновании прочности и ресурса нестационарно нагруженных элементов технических систем, критериальная база и система расчетных уравнений становятся более сложными и насыщенными учитываемыми в них факторами, к числу которых в первую очередь относятся внешние и внутренние воздействия природного, техногенного, антропогенного характера, усилия от этих воздействий и других факторов, а также реакции объектов на названные воздействия и усилия. При этом реакции несущих элементов на эти воздействия связаны со сложным перераспределением усилий в рассматриваемых элементах, с возникновением сложных траекторий переходных режимов на каждой из стадий жизненного цикла, что обуславливает заведомо нестационарный характер эксплуатационной нагруженности.

Действующие на анализируемый элемент технической системы внешние воздействия и соответствующие им реакции являются источником возникновения в них напряжений и деформаций в опасных критических зонах, сечениях и точках. Напряженно-деформированные состояния в этих элементах, зонах, сечениях и точках устанавливаются на основе уравнений состояния, параметры которых зависят от спектра эксплуатационной нагруженности и механических свойств конструкционных материалов, изменяющихся в процессе нагружения под действием как внутренней повреждаемости материала, так и наличия внешних факторов в силу протекания температурно-временных и других деградиационных процессов. Кинетика этих процессов является причиной изменения спектров воздействий и

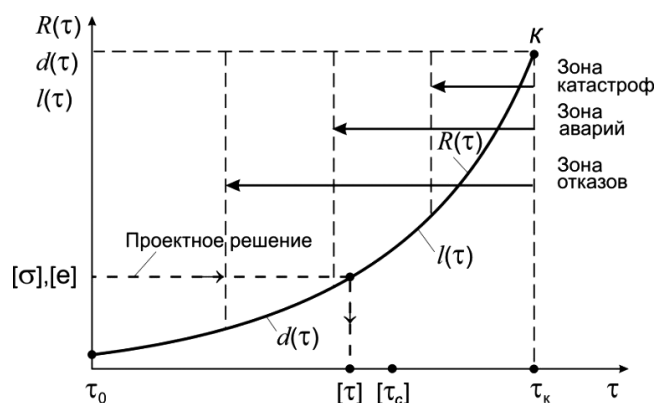


Рис. 8. Развитие во времени процессов роста поврежденности, дефектности и рисков разрушения в процессе эксплуатации

Fig. 8. Development in time of processes of growth of damage, defects and risks of destruction during operation

реакций, что, в свою очередь, требует осуществлять и уточненный анализ развивающейся повреждаемости на основе решения соответствующих связанных задач.

Комплекс критериев, определяющих предельное состояние элементов технической системы, представляется в виде функциональной зависимости, характеризующей, с одной стороны, совокупность силовых и деформационных параметров состояния технической системы, в том числе отражающих реакцию технической системы на внешние штатные или аварийные воздействия, а с другой — комплекс критериальных характеристик конструкционных материалов, учитывающих их изменение в процессе эксплуатации. При этом важнейшим этапом определения условий достижения предельного состояния, обуславливающего разрушение, является выбор критических элементов потенциально опасных компонентов, определяющих риски возникновения аварийных и катастрофических ситуаций, в которых при достижении условий наступления предельного состояния и инициируются процессы локальных и магистральных разрушений. В этом случае переход объекта из эксплуатации в области проектного решения в зоны отказов, аварий и катастроф происходит при достижении параметрами поврежденности, дефектности и риска их критических значений.

Финансирование

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прикладные задачи конструкционной прочности и механики разрушения технических систем / Отв. ред. В. В. Москвичев. — Новосибирск: Наука, 2021. — 796 с.
DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1
2. Локальные критерии прочности, ресурса и живучести авиационных конструкций (Серия «Исследования прочности, ресурса и безопасности летательных аппаратов»). — Новосибирск: Наука, 2017. — 600 с.
3. **Кобаев В. П.** Расчеты на прочность при напряжениях, переменных во времени. — М.: Машиностроение, 1993. — 364 с.
4. Исследования и обоснование прочности и безопасности машин. К 300-летию Российской академии наук, 85-летию Института машиноведения РАН. — М.: МГОФ «Знание», 2023. — 832 с.
5. **Махутов Н. А.** Прочность и безопасность. Фундаментальные и прикладные исследования. — Новосибирск: Наука, 2008. — 528 с.
6. **Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Исследование обобщенных кривых статического и циклического деформирования, повреждения и разрушения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 5. С. 46 — 55.
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-46-55
7. **Махутов Н. А., Гаденин М. М.** Расчетно-экспериментальное моделирование напряженно-деформированных состояний высоконагруженных элементов энергоагрегатов / Вычислительные технологии. 2023. Т. 28. № 4. С. 28 — 44.
DOI: 10.25743/ICT.2023.28.4.004
8. **Mahutov N. A., Morozov E. M., Gadenin M. M., Reznikov D. O., Yudina O. N.** Coupled thermo-mechanical analysis of stress-strain response and limit states of structural materials taking into account the cyclic properties of steel and stress concentration / Continuum Mechanics and Thermodynamics. 2023. Vol. 35. N 4. P. 1535 — 1545.
DOI: 10.1007/s00161-022-01160-1
9. **Гаденин М. М.** Исследование закономерностей сопротивления деформированию и накопления повреждений при нерегулярном малоцикловом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 55 — 63.
DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-55-63
10. **Гаденин М. М.** Исследование влияния соотношения амплитуд деформаций при двухчастотном циклическом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 50 — 56.
DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60
11. **Гаденин М. М.** Расчетно-экспериментальная оценка роли соотношения частот в изменении долговечности при двухчастотных режимах деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. I. С. 64 — 71.
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
12. **Зинин А. В., Бычков Н. Г., Першин А. В., Авруцкий В. В., Смирнова Л. Л.** Термоциклическая прочность жаропрочного сплава и кинетика накопления повреждений при наложении вибрационных нагрузок / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 53 — 55.
13. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Юдина О. Н.** Анализ циклической прочности технических систем при сложных режимах эксплуатационного нагружения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 10. С. 55 — 62.
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-10-55-62
14. **Лепов В. В.** Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 6. С. 36 — 39.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39
15. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O.** Assessment of Extreme Thermo-Mechanical States of Engineering Systems under Operating Loading Conditions / Acta Mechanica. 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 — 1839.
DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3

nica. 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 — 1839.
DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3

REFERENCES

1. Applied problems of a structural integrity and fracture mechanics of technical systems / V. V. Moskvichev, Ed. — Novosibirsk: Nauka, 2021. — 796 p. [in Russian].
DOI: 10.7868/978-5-02-038832-1
2. Local criteria of strength, life-time and survivability of aviation structures ("Researches of Strength, Life-time and Safety of Aircraft" series). — Novosibirsk: Nauka, 2017. — 600 p. [in Russian].
3. **Kogaev V. P.** Strength computations at stresses, variable in time. — Moscow: Mashinostroenie, 1993. — 364 p. [in Russian].
4. Researches and justification of strength and safety of machines. To the 300 anniversary of the Russian Academy of Sciences, to the 85 anniversary of the Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences. — Moscow: MGOF "Znanie", 2023. — 832 p. [in Russian].
5. **Makhutov N. A.** Strength and safety. Fundamental and applied researches. — Novosibirsk: Nauka, 2008. — 528 p. [in Russian].
6. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Study of the generalized curves of the static and cyclic deformation, damage and fracture / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 5. P. 46 — 55 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-46-55
7. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Computation and experimental modelling of stress-strain states of high-loaded parts of power units / Computational Technologies. 2023. Vol. 28. N 4. P. 28 — 44 [in Russian]. DOI: 10.25743/ICT.2023.28.4.002
8. **Mahutov N. A., Morozov E. M., Gadenin M. M., Reznikov D. O., Yudina O. N.** Coupled thermo-mechanical analysis of stress-strain response and limit states of structural materials taking into account the cyclic properties of steel and stress concentration / Continuum Mechanics and Thermodynamics. 2023. Vol. 35. N 4. P. 1535 — 1545.
DOI: 10.1007/s00161-022-01160-1
9. **Gadenin M. M.** Study of the regularities of resistance to deformation and damage accumulation under irregular low cycle loading / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2021. Vol. 87. N 11. P. 55 — 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-55-63
10. **Gadenin M. M.** Study of the effect of strain amplitude ratio at two-frequency cyclic loading / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2018. Vol. 84. N 12. P. 50 — 56 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-50-60
11. **Gadenin M. M.** Calculation-and-experimental estimation of the role of the frequency ratio in changing the endurance at two-frequency deformation modes / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 1. Part I. P. 64 — 71 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
12. **Zinin A. V., Bychkov N. G., Perchin A. V., Avruchsky V. V., Smirnova L. L.** Thermal Cyclic Strength of ZhS6U Superalloy and Kinetics of Damage Accumulation under the Impact of Vibration Loads / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 2. P. 53 — 55 [in Russian].
13. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Yudina O. N.** Analysis of the cyclic strength of technical systems in conditions of complex operation loading / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 88. N 10. P. 55 — 62 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-10-55-62
14. **Lepov V. V.** The Reliability and Lifetime of Engineering Systems in Extreme Operation Conditions / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 6. P. 36 — 39 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-6-36-39
15. **Makhutov N. A., Gadenin M. M., Reznikov D. O.** Assessment of Extreme Thermo-Mechanical States of Engineering Systems under Operating Loading Conditions / Acta Mechanica. 2021. Vol. 5. N 232. P. 1829 — 1839.
DOI: 10.1007/s00707-020-02920-3

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-63-74>

МЕТОД ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ И НЕСТАЦИОНАРНОМ СЛУЧАЙНЫХ НАГРУЖЕНИЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВАРИАЦИОННОЙ МОДОВОЙ ДЕКОМПОЗИЦИИ

© Алексей Викторович Ерпалов^{1*}, Кирилл Антонович Хорошевский¹,
Елена Александровна Румянцева¹, Ирина Викторовна Гадолина²

¹ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Россия, 454080, Челябинск, просп. Ленина, д. 76; *e-mail: erpalovav@susu.ru

² Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4.

*Статья поступила 27 ноября 2023 г. Поступила после доработки 2 февраля 2024 г.
Принята к публикации 28 февраля 2024 г.*

В эпоху цифровой трансформации большинство агрегатов оснащается разнообразными датчиками, которые дают информацию, позволяющую разрабатывать интеллектуальные модели прогноза долговечности. При разработке цифровых моделей натуральных объектов для оценки остаточного ресурса все чаще возникают проблемы алгоритмического обеспечения. Проблемы появляются в адаптивном и автоматическом анализе сигналов с реальных датчиков, установленных на объекте, и последующей их обработкой для оценки долговечности объекта. В работе предложен новый метод оценки долговечности конструкций, который основан на применении адаптивного метода вариационной модовой декомпозиции к сигналам с датчиков, в том числе нестационарным. Вариационная модовая декомпозиция предполагает разложение исходного сложного случайного процесса на более простые случайные процессы (моды), являющиеся стационарными и узкополосными. Использован оригинальный способ суммирования повреждений от действия полученных в результате декомпозиции мод. Разработанный метод может быть применен в качестве алгоритмического обеспечения при создании цифровых двойников остаточного ресурса натуральных изделий. Проведено сравнение предложенного метода с методом «падающего дождя» во временной области. Для этого сгенерированы разные варианты реализаций случайных процессов, в том числе стационарные и нестационарные с разной широкополосностью. Сравнение выполнено расчетным путем для синтезированных случайных процессов. Помимо этого, с методом «падающего дождя» сравнивали традиционные частотные методы Дирлика и Бенашуэтти. Предложенный метод показал хорошие результаты — ошибка оказалась меньше, чем при использовании традиционных частотных методов, особенно для нестационарных процессов.

Ключевые слова: долговечность; случайное нагружение; нестационарный процесс; вариационная модовая декомпозиция.

METHOD FOR ASSESSING THE DURABILITY OF STRUCTURES UNDER STATIONARY AND NON-STATIONARY RANDOM LOADING USING VARIATIONAL MODE DECOMPOSITION (VMD)

© Aleksey V. Erpalov,^{1*} Kirill A. Khoroshevskii,¹
Elena A. Rumyanceva,¹ Irina V. Gadolina²

¹ South Ural State University (national research university), 76, prosp. Lenina, Chelyabinsk, 454080, Russia; *e-mail: erpalovav@susu.ru

² Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonyevsky per., Moscow, 101990, Russia.

Received November 27, 2023. Revised February 2, 2024. Accepted February 28, 2024.

In the era of digital transformation, most devices are equipped with a variety of sensors, which provide information to be used in developing intelligent models for predicting the fatigue life. The development of digital models of real objects for fatigue life estimation faces the lack of algorithms for performing such an estimation. The problem arises in the adaptive and automatic analysis of signals from real sensors in-

stalled on the object and their subsequent processing to estimate the fatigue life of the object. We propose a new method for assessing the fatigue life of structures based on application of the adaptive method of variational mode decomposition to signals gained from sensors, including non-stationary ones. Variational mode decomposition involves decomposition of an initial complex random process into simpler random processes (modes) that are stationary and narrowband. An original method of summarizing damage resulted from the action of the modes obtained as a result of the decomposition is used. The developed method can be used as an algorithmic support for the generation of digital doubles of the residual lifetimes of natural products. The proposed method is compared with the “rainflow” method in the time domain. Different realizations of random stationary and non-stationary signals with different bandwidths are compared numerically. In addition, the traditional frequency methods of Dirlik and Benasciutti have been compared with the “rainflow” method. The analysis showed good results for the proposed method, i.e., the error was smaller compared to traditional frequency methods, especially for non-stationary processes.

Keywords: fatigue life; random loading; non-stationary loading; variational mode decomposition.

Введение

Машиностроительные конструкции в процессе работы чаще всего испытывают сложное внешнее воздействие в виде механических усилий и вибрационных нагрузок. Длительное их воздействие приводит к возникновению микроразрушений, они накапливаются, образуя трещины, которые в итоге разрушают конструкцию. В эпоху цифровой трансформации большинство агрегатов оснащается разнообразными датчиками, которые дают информацию, позволяющую разрабатывать интеллектуальные модели прогноза долговечности. Однако большинство существующих алгоритмов оценки ресурса требует анализа истории нагружения с привлечением высококвалифицированных специалистов, что приводит к проблеме автоматизации таких методов. В первую очередь это вызвано тем, что существующие методы имеют ограничения по типам случайных процессов — рассматриваются только стационарные процессы, для которых математический аппарат достаточно хорошо развит и используется для оценки долговечности. Однако в реальной эксплуатации преобладают нестационарные воздействия (статистические характеристики процесса изменяются во времени). В связи с этим исследователи постоянно разрабатывают новые подходы, учитывающие нестационарность процессов. Например, в работе [1] авторы предлагают метод для анализа нестационарного процесса, скомбинированного из нескольких стационарных (switching random process). В работе [2] рассмотрен нестационарный процесс как квазистационарный и предложена методика по декомпозиции процесса на серию стационарных сегментов. Авторы работы [3] предлагают представлять случайное нагружение, в том числе нестационарное, в виде блок-программного переменного нагружения. Интересный метод предложен в работе [4], где авторы рекомендуют нестационарный процесс делить на короткие временные отрезки, каждый из которых считают узкополосным случайным процессом, и по известным зависимостям рассчитывают долговечность с учетом динамических характеристик (собственных час-

тот колебаний, демпфирования). Некоторые исследователи применяют временные подходы для оценки долговечности реальных объектов. Так, в работе [5] авторы оценивают долговечность ветрогенератора методом «падающего дождя», имитируя как стационарные, так и нестационарные воздействия, показывают хорошую корреляцию расчета с экспериментом. Однако во всех известных работах рассматриваются только определенные типы нестационарных процессов и отсутствует адаптивный алгоритм для анализа широкого диапазона нестационарных процессов.

В данной работе предлагаем рассматривать нестационарный процесс как набор простых эмпирически полученных случайных процессов, обладающих свойствами стационарности. Используем метод вариационной модовой декомпозиции (VMD — Variation Mode Decomposition) [6].

В настоящее время уже существует ряд работ по оценке долговечности с применением методов эмпирической декомпозиции процесса. Например, в работе [7] предложен новый метод оценки долговечности при нестационарном нагружении с использованием метода эмпирической модовой декомпозиции (EMD). Однако, как отмечают авторы, существуют проблемы точности оценки долговечности ввиду несовершенства алгоритма декомпозиции — проявляется эффект смещения мод. Известны также работы, в которых метод EMD используют для фильтрации сигналов с датчиков для последующего применения метода «падающего дождя» или частотных методов [8 – 10].

Цель данной работы — разработка метода оценки долговечности конструкций при нестационарном случайном нагружении с применением вариационной модовой декомпозиции.

Теоретические основы

Методы декомпозиции сигналов. Методы эмпирических декомпозиций сложных случайных сигналов появились относительно недавно. Первым стал метод эмпирической модовой декомпозиции (EMD), который был разработан в 1998 г.

Е. Хуангом [11] как предобработка (подготовка) процесса для последующего применения к нему преобразования Гильберта для нахождения мгновенного спектра процесса. Метод EMD заключается в разложении сигнала x длиной L в набор M эмпирических мод (внутренних колебаний), называемых *intrinsic mode function* (IMF). Такой метод является адаптивным — не использует заранее заданных базисов (шаблонов, на которые раскладывается исходный сигнал) и полностью зависит от исходного процесса, т.е. является эмпирическим методом. Цель EMD — разложение сигнала на моды IMF и выделение остатка r (residual) — общего тренда процесса. Дальнейшее развитие метода и его алгоритм подробно приведены в работах [12 – 17].

Более сложным в реализации стал метод вариационной модовой декомпозиции (VMD), впервые предложенный авторами работы [6] в 2014 г. В отличие от EMD, метод VMD является полностью адаптивным и нерекурсивным алгоритмом частотно-временного анализа сигналов. Основной гипотезой метода является предположение, что любой исходный сигнал f может быть разложен на ограниченное количество K мод u_k (*intrinsic mode function* — IMF), которые имеют разные центральные частоты ω_k и ограниченные полосы пропускания. Разложение сигнала методом VMD сводится к решению вариационной задачи, которую с учетом ограничений (количества мод) можно представить в виде

$$\min_{\{u_k\}, \{\omega_k\}} \left\{ \sum_{k=1}^K \left\| \partial_t \left[\delta(t) + \frac{j}{\pi t} \right] * u_k(t) e^{-j\omega_k t} \right\|_2^2 \right\},$$

при условии

$$\sum_{k=1}^K u_k(t) = f, \quad (1)$$

где $\{u_k\}$ и $\{\omega_k\}$ — набор мод и соответствующих центральных частот; δ — функция Дирака; $j^2 = -1$; $\|\cdot\|_2$ — норма вектора; ω_k — центральная частота; $*$ — интеграл свертки; $u_k(t) = A_k(t) \cos(\varphi_k(t))$ — k -я мода; φ_k — фаза; A_k — огибающая амплитуды.

Принимая во внимание расширенный метод Лагранжа, зависимость (1) без ограничений можно записать в виде

$$L(\{u_k\}, \{\omega_k\}, \lambda) = \alpha \sum_{k=1}^K \left\| \partial_t \left[\delta(t) + \frac{j}{\pi t} \right] * u_k(t) e^{-j\omega_k t} \right\|_2^2 + \left\| f(t) - \sum_{k=1}^K u_k(t) \right\|_2^2 + \left\langle \lambda(t), f(t) - \sum_{k=1}^K u_k(t) \right\rangle, \quad (2)$$

где L — расширенная функция Лагранжа; λ — множитель Лагранжа, $\langle \dots, \dots \rangle$ — скалярное произведение a и b .

Точка передела (точка минимакса) функции L получается путем обновления u_k^{n+1} , ω_k^{n+1} и λ_k^{n+1} последовательно итеративными субоптимизациями с использованием метода множителей альтернативного направления (ADMM) [18]. Окончательно зависимости метода VMD представляются в следующем виде:

$$\hat{u}_k^{n+1}(\omega) = \frac{\hat{f}(\omega) - \sum_{i < k} \hat{u}_i^{n+1}(\omega) - \sum_{i > k} \hat{u}_i^n(\omega) + \frac{\hat{\lambda}_n(\omega)}{2}}{1 + 2\alpha(\theta - \omega_k^n)^2}, \quad (3)$$

$$\omega_k^{n+1} = \frac{\int_0^\infty \omega |\hat{u}_k^{n+1}(\omega)|^2 d\omega}{\int_0^\infty |\hat{u}_k^{n+1}(\omega)|^2 d\omega}, \quad (4)$$

$$\hat{\lambda}^{n+1}(\omega) = \hat{\lambda}^n(\omega) + \tau \left[\hat{f}(\omega) - \sum_k \hat{u}_k^{n+1}(\omega) \right], \quad (5)$$

где $\hat{\cdot}$ — преобразование Фурье; n — число итераций; α — квадратичный штрафной коэффициент; τ — шаг по времени.

В общем виде блок-схема алгоритма метода VMD представлена на рис. 1.

Методы оценки долговечности. В расчетной оценке долговечности конструкций существует два подхода — временной и частотный. Первый из них рассматривает временную реализацию случайного процесса нагружения и выделяет циклы с разными уровнями. Научным сообществом признан метод «падающего дождя», впервые описанный в работе [19]. Большинство исследователей до сих пор сравнивают все разработанные подходы именно с методом «падающего дождя» [20, 21]. У временного подхода есть ряд преимуществ, а именно: долговечность оценивается по напряжениям, деформациям и энергетическим критериям, в том числе в вероятностной постановке [22]. Однако временные методы затруднительно использовать на стадии проектирования конструкции, когда реальная нагрузка не известна. Помимо этого, обработка сигналов временными методами трудозатратна с точки зрения вычислительных ресурсов и требует оптимальных способов цифровой обработки [23]. Альтернативным является частотный подход. Основная идея всех частотных методов заключается в аналитическом описании плотности распределения максимумов случайного процесса через спектральную характеристику процесса нагружения. При этом случайный процесс представляется в виде спектральной плотности мощности. Отсюда следует главное ограничение таких методов — случайный процесс должен быть стационарным с гауссовским законом распределения случайных

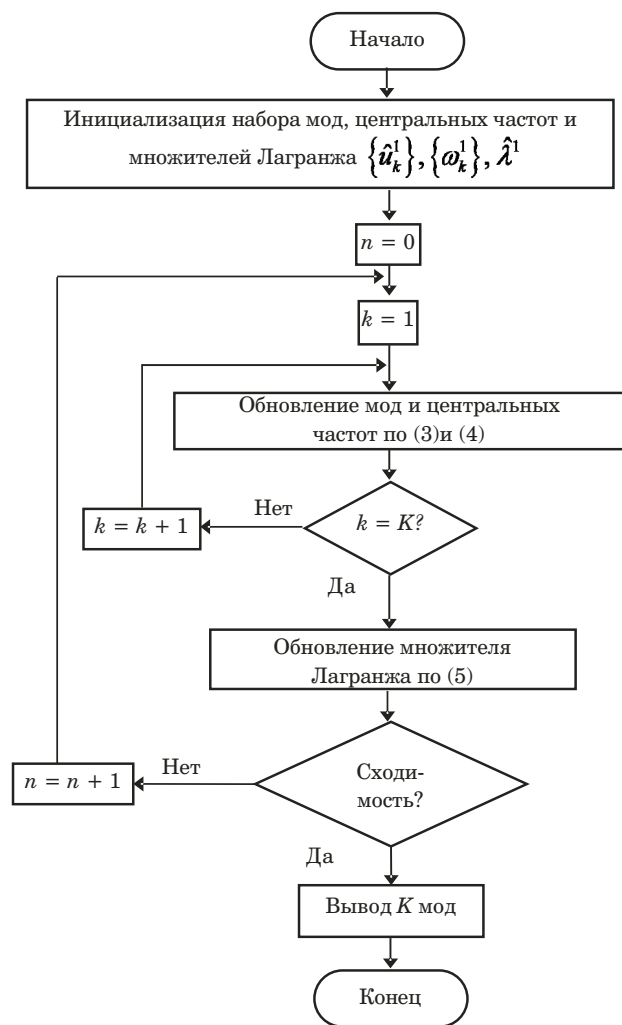


Рис. 1. Блок-схема алгоритма работы VMD

Fig. 1. Block diagram of the VMD algorithm

величин. Помимо этого, в работе [22] отмечено, что долговечность частотными методами оценивается только по напряжениям и не учитывается вероятность разрушения. Однако некоторые авторы [24 – 27] оценивают доверительные интервалы рассчитанного значения долговечности. Кроме того, в основе частотных методов лежит применение линейной гипотезы суммирования повреждений Палмгрена – Майнера [28] совместно с уравнением кривой усталости вида

$$s^m N = C, \quad (6)$$

где s — амплитуда напряжений; m и C — константы кривой усталости; N — долговечность. При этом не применяются нелинейные гипотезы суммирования, такие как модифицированная гипотеза Когаева [29], Marko – Starkey [30], Leis [31], Niu [32] или Chaboche – Lesne [33] и разные интерпретации кривых усталости. Преимущество частотных методов заключается в возможности оценивать ресурс конструкций, не имея всей

реализации случайного нагружения, через спектральную плотность напряжений. До сих пор идут споры о корректности применения временных и частотных подходов [34]. Подробные сравнительные обзоры существующих методов и подходов хорошо описаны в работах [22, 35].

В данной работе для оценки долговечности конструкций применяли методы частотного подхода. Все частотные методы в качестве входных данных подразумевают использование спектральных моментов λ_n , получаемых из зависимости спектральной плотности мощности:

$$\lambda_n = \int_0^{\infty} \omega^n G(\omega) d\omega, \quad (7)$$

где λ_n — спектральный момент n -го порядка ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$); $G(\omega)$ — спектральная плотность мощности процесса; ω — угловая частота, рад/с.

Основные характеристики случайного процесса можно рассчитать через спектральные моменты. При этом частоту пересечений среднего уровня (v_0) и частоту появления пиков (v_p) вычисляют по зависимостям

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_0}}, \quad v_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda_4}{\lambda_2}}, \quad (8)$$

а коэффициент нерегулярности (γ), характеризующий широкополосность процесса, — по формуле

$$\gamma = \frac{v_0}{v_p} = \frac{\lambda_2}{\sqrt{\lambda_0 \lambda_4}}. \quad (9)$$

Коэффициент нерегулярности (γ) равен единице для узкополосных процессов и стремится к нулю для широкополосных.

С учетом уравнения кривой усталости (6) и линейной гипотезы суммирования повреждений Палмгрена – Майнера долговечность D по единичному отрезку времени составит

$$D(1) = \frac{v_p}{C} \int_0^{\infty} s^m p_a(s) ds, \quad (10)$$

где $p_a(s)$ — плотность распределения максимумов случайного процесса.

Зависимость (10) для большинства частотных методов является основополагающей. Для узкополосных процессов ($\gamma = 1$) известно, что максимумы распределены по закону Релея, поэтому

долговечность можно найти через гамма-функцию по зависимости

$$D_{NB} = \frac{v_0}{C} (\sqrt{2\lambda_0})^m \Gamma\left(1 + \frac{m}{2}\right), \quad (11)$$

где $\Gamma(\cdot)$ — гамма-функция Эйлера.

Т. Дирлик в работе [36] вывел свой закон распределения максимумов для широкополосных процессов. Он объединил экспоненциальное и два Релеевских распределения:

$$p_a(Z) = \frac{1}{2\sqrt{\lambda_0}} \times \left[\frac{D_1}{Q} e^{-\frac{Z}{Q}} + \frac{D_2 Z}{R^2} e^{-\frac{Z^2}{2R^2}} + D_3 Z e^{-\frac{Z^2}{2}} \right], \quad (12)$$

где $Z = s/\sigma_X$ — нормированная амплитуда; σ_X — среднее квадратическое значение процесса;

$$x_m = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_4}}; D_1 = \frac{2(x_m - \gamma^2)}{1 + \alpha_2^2};$$

$$D_2 = \frac{1 - \gamma - D_1 + D_1^2}{1 - R}; D_3 = 1 - D_1 - D_2;$$

$$Q = \frac{1,25(\gamma - D_3 - D_2 R)}{D_1}; R = \frac{\gamma - x_m - D_1^2}{1 - \gamma - D_1 + D_1^2};$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{\sqrt{\lambda_0 \lambda_4}},$$

где $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_4$ — спектральные моменты порядков n , равных 0, 1, 2 и 4 соответственно.

В настоящее время метод Дирлика — один из наиболее распространенных методов оценки долговечности в частотной области несмотря на то, что он является полностью эмпирическим. Повреждение за время T действия случайной нагрузки рассчитывается по зависимости

$$D_{DK} = \frac{v_p T}{C} (\sqrt{\lambda_0})^m \left[D_1 Q^m \Gamma(1 + m) + (\sqrt{2})^m \Gamma\left(1 + \frac{m}{2}\right) (D_2 |R|^m + D_3) \right]. \quad (13)$$

В основе метода Бенашутти [37] стоит предположение, что долговечность D_{RFC} , рассчитанная методом «падающего дождя», будет лежать в диапазоне, нижний предел которого — долговечность D_{RC} , вычисленная методом размахов, а верхний предел — долговечность D_{NB} , вычисленная для узкополосного случайного процесса:

$$D_{RC} \leq D_{RFC} \leq D_{NB}. \quad (14)$$

Тогда долговечность может быть оценена следующей зависимостью:

$$D_{BT} = b_{BT} D_{NB} + (1 - b_{BT}) D_{RC}. \quad (15)$$

Согласно [38] долговечность D_{RC} может быть выражена приближенной зависимостью —

$$D_{RC} \approx D_{NB} \alpha_2^{m-1}. \quad (16)$$

В итоге выражение (15) перепишем в виде

$$D_{BT} = [b_{BT} + (1 - b_{BT}) \alpha_2^{m-1}] D_{NB}, \quad (17)$$

где коэффициент b_{BT} находится по зависимости, представленной в работе [37]:

$$b_{BT} = (\alpha_1 - \alpha_2) \times \frac{[1,112(1 + \alpha_1 \alpha_2 - (\alpha_1 + \alpha_2)) e^{2,11\alpha_2} + (\alpha_1 - \alpha_2)]}{(\alpha_2 - 1)^2}, \quad (18)$$

$$\alpha_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda_0 \lambda_2}}. \quad (19)$$

Как отмечалось ранее, описанные выше методы оценки долговечности в частотной области имеют ограничения по применимости, а именно справедливы только для стационарных случайных процессов с гауссовским законом распределения случайных величин.

Предложенный метод оценки долговечности для случайного нагружения

Предложенный метод можно представить в виде структурной схемы, показанной на рис. 2. В основе предлагаемого метода лежит применение к нестационарному процессу нагружения вариационной модовой декомпозиции (I). Таким образом, нестационарный сигнал представляется в виде набора более простых по структуре случайных процессов (мод). Предполагается, что при корректном задании параметров декомпозиции полученные моды (IMF) будут стационарными и узкополосными. Для каждой моды вычисляются спектральная плотность и ее характеристики в виде спектральных моментов (II). Следующим шагом является выделение наиболее значимых мод с точки зрения усталости и нахождение для них плотностей распределения максимумов (III). В связи с тем, что получаемые после разложения процессы (IMF) являются узкополосными,



Рис. 2. Структурная схема метода оценки долговечности при нестационарном нагружении

Fig. 2. Structural diagram of the method for assessing fatigue life under non-stationary loading

плотности распределения максимумов можно выразить через распределение Релея

$$p_{NB} = \frac{s}{\sigma_X^2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{s}{\sigma_X} \right)^2 \right]. \quad (20)$$

Далее выполняется суммирование плотностей распределения максимумов по оригинальной методике (описана далее) и оценивается долговечность по зависимости (10).

Выбор мод и вычисление их эквивалентной плотности распределения максимумов. После выделения всех мод из исходного процесса с помощью VMD следует отбросить те моды, амплитуды которых имеют незначительные величины с точки зрения усталости. Обычно это шумы, вызванные работой других агрегатов, или шум самого измерительного устройства. Предлагается отбрасывать все моды, амплитуды которых ниже 5 % от максимальной амплитуды исходного процесса. Выбор такого уровня обоснован тем, что на практике стараются добиться ситуации, когда максимальные напряжения в конструкции на 10 % ниже предела выносливости материала. В таком случае выбранный предел в 5 % означает, что повреждаемость от таких амплитуд будет незначительной на фоне остальных амплитуд.

Каждая мода оказывает разное влияние на итоговую долговечность, при этом мода с большим числом циклов оказывает на нее большее влияние. В данной работе использована зависимость, позволяющая учитывать разное влияние мод на итоговую повреждаемость путем добавления весового коэффициента, в основе которого лежит скорость появления максимальных амплитуд (v_p). Таким образом, эквивалентная по повре-

ждению исходного нестационарного процесса плотность распределения максимумов представляется следующей зависимостью:

$$p_{\Sigma}(s) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n v_{p_i}} \sum_{i=1}^n v_{p_i} p_i(s), \quad (21)$$

где $p_i(s)$ — плотность распределения максимумов для i -й моды, рассчитанная по (20).

Оценка долговечности. Повреждение за единицу времени при воздействии нестационарного случайного процесса нагружения можно найти, подставив выражение (21) в (10):

$$D(1) = \frac{v_p}{C} \int_0^\infty \frac{s^m}{\sum_{i=1}^n v_{p_i}} \sum_{i=1}^n v_{p_i} p_i(s) ds. \quad (22)$$

Однако стоит отметить, что данный метод не учитывает влияния асимметрии нагружения и требует доработки для ее учета. На текущей стадии отработки методики предлагается использовать готовые решения учета асимметрии для временных и частотных методов оценки долговечности [39, 40], а именно применять для этого корректирующую модель Гудмана или Гербера.

Предлагаемый метод оценки долговечности эффективно использует метод VMD, при этом никакой предварительной информации об исходном процессе знать не требуется. Например, в отличие от метода, описанного в [1, 41] для случайных изменяющихся нагрузок, предложенный метод ввиду своей адаптивности не требует ни априорной информации о продолжительности времени, ни среднего значения каждого сегмента

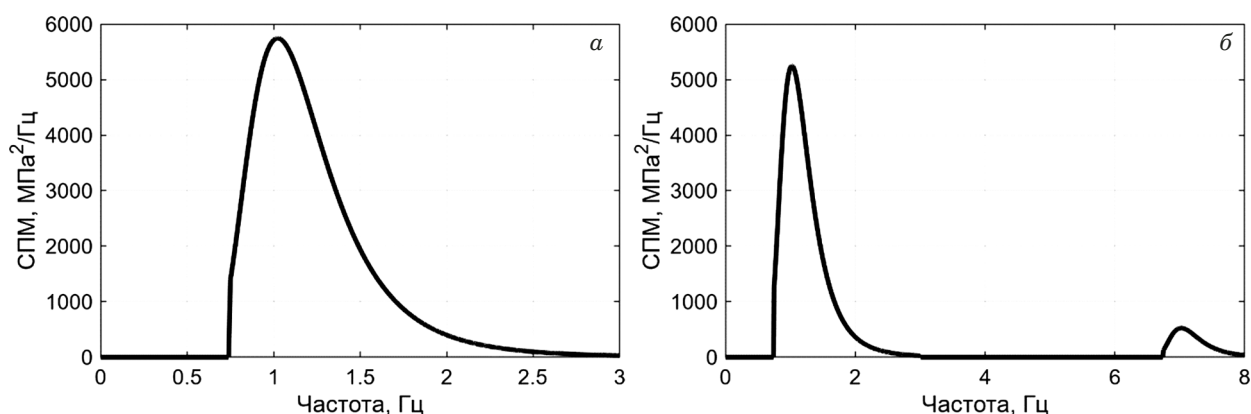


Рис. 3. Форма спектральных плотностей синтезированных широкополосных процессов

Fig. 3. Shape of spectral densities of synthesized broadband processes

исходного процесса напряжений. Кроме того, предположения о том, что лежащий в основе случайный процесс является гауссовским узкополосным и что случайный процесс может быть разложен на несколько гауссовских частей [42], не являются необходимыми для реализации вышеуказанного метода. Однако в дальнейших исследованиях необходимо дополнить предлагаемый метод алгоритмами перевода негауссовского процесса в эквивалентный гауссовский, которые хорошо описаны в работах [24, 43 – 46].

Верификация метода численным экспериментом

Генерация стационарных и нестационарных процессов. Рассмотрим применение предложенного метода оценки долговечности для разных по структуре стационарных и нестационарных случайных процессов. Для последующего расчета на долговечность примем, что все рассмотренные процессы представляют собой функции механических напряжений σ [МПа] от времени t [с]. При этом по уровню напряжений ограничимся максимальными выбросами в реализациях примерно до 300 МПа, что необходимо для последующего корректного ресурсного расчета с учетом усталостных характеристик применяемого материала. Частота дискретизации для всех случайных процессов составляла 100 Гц.

В целях набора статистических данных по усталостной долговечности для каждого выбранного типа процесса сгенерировано по три варианта реализации процесса. Ниже приведено краткое описание синтезированных процессов.

Стационарные случайные процессы. Анализируя исследования авторов работ [47 – 49], а также принимая во внимание тот факт, что наибольшие перемещения и соответственно напряжения в конструкции машиностроительных объектов возникают при низкочастотном воздейст-

вии, выделим следующие случайные процессы с их характеристиками:

1) синтезированный стационарный гауссовский узкополосный процесс с пиком спектральной плотности мощности (СПМ) 2000 МПа²/Гц при частоте 8 Гц (СКЗ = 55 МПа);

2) синтезированный стационарный гауссовский процесс типа «белый» шум с постоянным уровнем спектральной плотности мощности 90 МПа²/Гц в частотном диапазоне от 5 до 50 Гц (СКЗ = 66 МПа);

3) синтезированный широкополосный стационарный гауссовский процесс со спектральной плотностью мощности $S(\omega)$, описанной аналитической зависимостью [50] (рис. 3, а)

$$S(\omega) = (sf) \frac{12}{\omega^7} e^{-2,5/\omega^3}, \quad 0,75 \leq \omega \leq 3,0, \quad (23)$$

где sf — масштабный коэффициент уровня дисперсии (в работе $sf = 5800$);

4) синтезированный бимодальный стационарный гауссовский процесс (рис. 3, б) со спектральной плотностью мощности [50]

$$S(\omega) = \begin{cases} (sf) \frac{12}{\omega^7} e^{-2,5/\omega^3}, & 0,75 \leq \omega \leq 3,0; \\ (sf) \frac{1,2}{(\omega - 6)^7} e^{-2,5/(\omega - 6)^3}, & 6,75 \leq \omega \leq 8,0 \end{cases} \quad (24)$$

(масштабный коэффициент уровня дисперсии принят $sf = 5300$).

Нестационарные случайные процессы.

1. Комбинированный случайный процесс (switching process) состоит из сегментов стационарных процессов разной дисперсии. Тип такого случайного процесса был заимствован из работы [1]. За основу берутся два случайных процесса: широкополосный (WB) — описывается спектральной плотностью (23) и бимодальный (BM) — зависимостью (24). Два сегмента таких

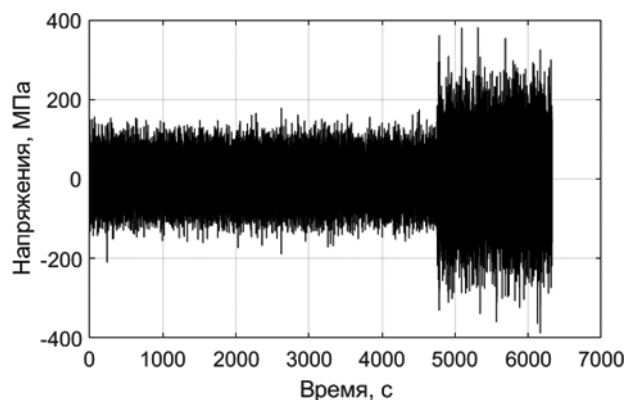


Рис. 4. Двухсегментный сгенерированный нестационарный процесс

Fig. 4. Generated two-segment non-stationary process

процессов соединены в один нестационарный процесс с соотношениями длин $T_1/T_2 = 3$ и дисперсий $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 4$. Пример такого случайного процесса показан на рис. 4. Важно отметить, что получаемые таким сложением случайные сигналы имеют закон распределения случайных величин, отличный от гауссовского.

2. Равномерно модулированный случайный процесс сгенерирован путем сложения линейной зависимости со стационарным случайным процессом. Выделено два типа модулированного процесса: первый тип (рис. 5, а) — равномерное нарастание амплитуды начинается от нулевого значения; второй тип (рис. 5, б) — равномерное нарастание амплитуды начинается не от нулевого значения.

Используемые в исследовании сгенерированные случайные процессы и их характеристики представлены в табл. 1. Отметим, что рассматриваемый набор включает как стационарные процессы, близкие к гауссовскому распределению с разной широкополосностью ($0,59 < \gamma < 1$), так и нестационарные с негауссовским распределением

и изменяющимися статистическими параметрами. Процессы с изменяющимся математическим ожиданием не рассматривались в силу того, что спектральные методы хорошо работают только для центрированных процессов. В дальнейших исследованиях математическое ожидание можно учесть в помощь существующих методов [40, 51, 52].

Сравнение и анализ полученных долговечностей. В расчетах использовали усталостные характеристики для алюминиевого сплава: параметр угла наклона кривой усталости $m = 5$; точка перелома $N_0 = 5 \cdot 10^6$ циклов; предел ограниченной выносливости для базы испытаний $\sigma_{-1} = 60$ МПа.

Расчетным путем выявлено, что для предлагаемого метода оптимальным является разложение по методу VMD на четыре моды для большинства стационарных и нестационарных случайных процессов.

В результате расчетов получены долговечности для синтезированных случайных процессов, описанных в табл. 1. Долговечности оценивали по ошибке (в %) при сравнении с референтным методом. За референтный принят временной метод «падающего дождя», который используется для сравнения большинством исследователей [40, 53]. С референтным сравнивали предложенный метод, методы Дирлика и Бенашутти. Полученные сравнительные характеристики (в %) представлены в табл. 2, а также на рис. 6.

Анализ полученных результатов показывает, что в целом предложенный метод хорошо работает для рассмотренных как стационарных случайных процессов, так и для нестационарных процессов.

Для стационарных случайных процессов предложенный метод показал хорошую сходимость с методом «падающего дождя». Максимальная погрешность достигает 42–47 % для

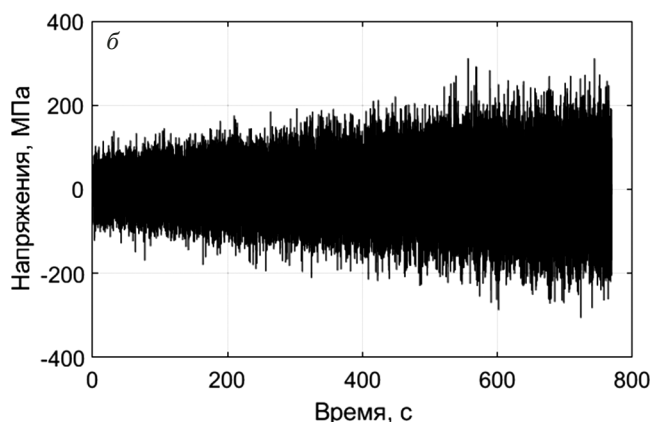
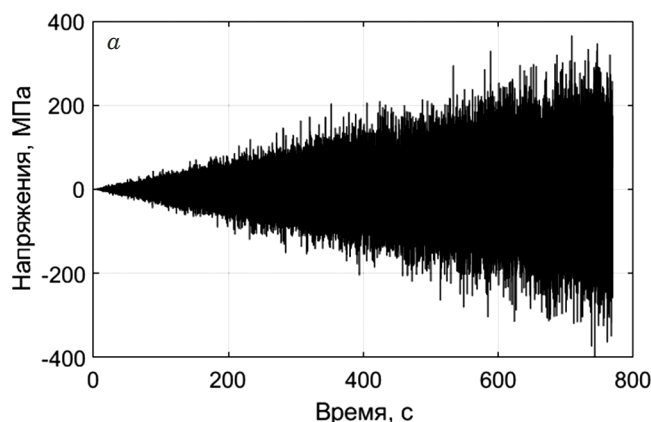


Рис. 5. Сгенерированные равномерно модулированные случайные процессы

Fig. 5. Generated uniformly modulated random processes

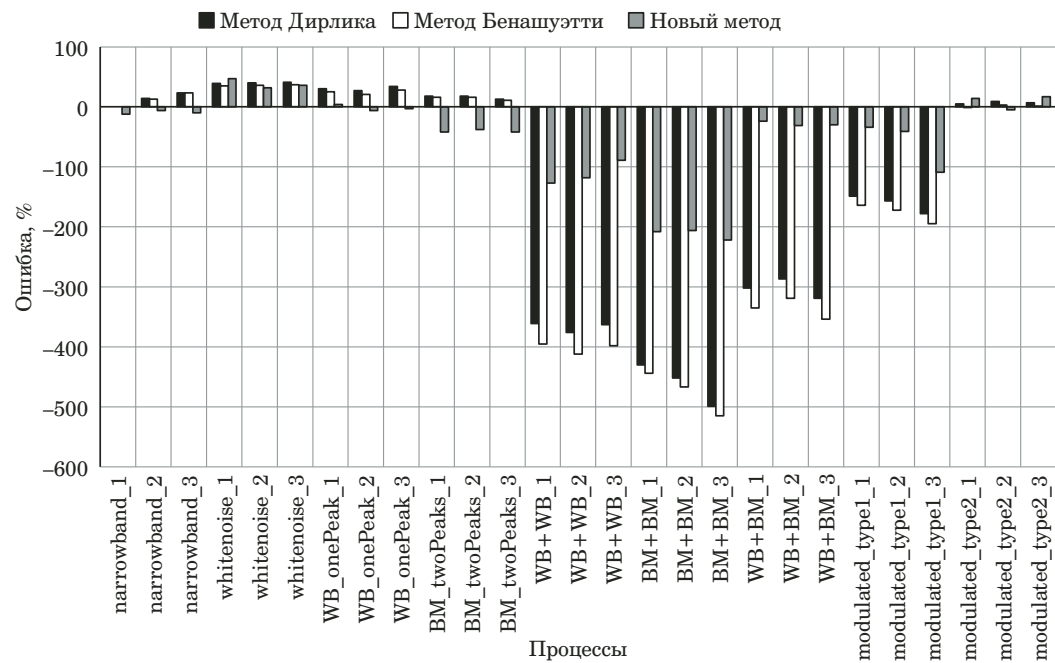


Рис. 6. Ошибка по отношению к референтному методу

Fig. 6. Comparison of errors of the reference and rainflow methods

Таблица 1. Синтезированные случайные процессы и их характеристики

Table 1. Synthesized random processes and their characteristics

Обозначение процесса	Описание процесса	СКЗ	Коэффициент нерегулярности (γ)	Коэффициент экспесса
narrowband_1	Узкополосный случайный процесс	54,6	1,00	3,0
narrowband_2		54,6	1,00	2,9
narrowband_3		54,6	1,00	2,9
whitenoise_1	Случайный процесс с СПМ типа «белый шум»	66,8	0,86	3,0
whitenoise_2		67,2	0,86	3,0
whitenoise_3		67,1	0,86	3,0
WB_onePeak_1	Широкополосный процесс, СПМ описывается зависимостью (23)	60,1	0,95	3,0
WB_onePeak_2		60,2	0,95	3,0
WB_onePeak_3		60,3	0,94	3,0
BM_twoPeaks_1	Бимодальный процесс, СПМ описывается зависимостью (24)	60,4	0,60	3,0
BM_twoPeaks_2		60,4	0,59	3,0
BM_twoPeaks_3		59,6	0,59	3,0
WB+WB_1	Два широкополосных процесса с соотношениями дисперсий $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 4$ и длин $T_1/T_2 = 3$	57,5	0,95	4,7
WB+WB_2		57,1	0,94	4,7
WB+WB_3		57,4	0,94	4,6
BM+BM_1	Два бимодальных процесса с соотношениями дисперсий $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 4$ и длин $T_1/T_2 = 3$	59,6	0,59	4,6
BM+BM_2		59,9	0,59	4,6
BM+BM_3		60,3	0,59	4,8
WB+BM_1	Широкополосный и бимодальный процессы с соотношениями дисперсий $\sigma_2^2/\sigma_1^2 = 4$ и длин $T_1/T_2 = 3$	58,6	0,86	4,9
WB+BM_2		58,6	0,86	4,8
WB+BM_3		59,1	0,86	5,0
modulated_type1_1	Равномерно модулированный процесс от нулевого значения (см. рис. 5, а)	59,5	0,86	5,3
modulated_type1_2		59,3	0,85	5,4
modulated_type1_3		59,2	0,86	5,5
modulated_type2_1	Равномерно модулированный процесс не от нулевого значения (см. рис. 5, б)	60,5	0,86	3,6
modulated_type2_2		60,2	0,86	3,6
modulated_type2_3		60,2	0,86	3,7

процессов по типу «белый шум» и для процессов с двухпиковой спектральной мощностью, т.е. широкополосных. Для процессов, близких к узкополосным, погрешность не превышает 6 – 12 %. Традиционные методы Дирлика и Бенашуэтти показывают схожие величины расхождений с методом «падающего дождя».

При рассмотрении нестационарных процессов видно, что практически во всех случаях методы показали заниженные результаты долговечностей в сравнении с методом «падающего дождя». Для комбинированных (switching) процессов погрешности предложенного метода не превышают 220 %, в то время как для метода Дирлика и Бенашуэтти погрешности составляют 300 – 400 %, в отдельных случаях — выше 500 %. Для модулированных процессов предложенный метод также показал лучшую сходимость — ошибка

до 40 %, методы Дирлика и Бенашуэтти могут иметь разницу в 100 – 200 % (модулированный процесс, тип 1).

Выводы

Предложен метод оценки долговечности конструкций как для стационарного, так и нестационарного эксплуатационного нагружения. Метод основан на вариационной модовой декомпозиции исходного случайного процесса нагружения на отдельные моды с последующей их обработкой частотными методами и в конечном счете оценкой долговечности конструкций.

Метод показал хорошую точность оценки долговечности для синтезированных стационарных и нестационарных процессов. Сравнение выполняли с методом «падающего дождя». Помимо этого, проводили расчеты долговечностей

Таблица 2. Ошибки (в %) методов в сравнении с референтным для разных процессов
Table 2. Errors (in %) of different methods for different processes compared to the rainflow method

Процесс	Метод Дирлика	Метод Бенашуэтти	Новый метод
Стационарные процессы			
narrowband_1	0	0	-12
narrowband_2	14	13	-6
narrowband_3	23	23	-10
whitenoise_1	39	35	47
whitenoise_2	40	36	32
whitenoise_3	41	37	36
WB_onePeak_1	30	25	4
WB_onePeak_2	27	21	-6
WB_onePeak_3	34	28	-3
BM_twoPeaks_1	18	16	-42
BM_twoPeaks_2	18	16	-38
BM_twoPeaks_3	13	11	-42
Нестационарные процессы			
WB+WB_1	-361	-395	-127
WB+WB_2	-376	-412	-118
WB+WB_3	-363	-398	-89
BM+BM_1	-430	-444	-208
BM+BM_2	-452	-467	-206
BM+BM_3	-499	-515	-222
WB+BM_1	-302	-335	-24
WB+BM_2	-287	-319	-31
WB+BM_3	-319	-354	-30
modulated_type1_1	-149	-164	-34
modulated_type1_2	-157	-172	-41
modulated_type1_3	-178	-195	-109
modulated_type2_1	5	-1	14
modulated_type2_2	9	3	-5
modulated_type2_3	7	1	17

наиболее популярными частотными методами — Дирлика и Бенашутти.

Для стационарных процессов предложенный метод показал ошибку, не превышающую 47 % в случае широкополосных и 12 % в случае узкополосных процессов. Результаты ошибки соизмеримы с традиционными частотными методами.

Для нестационарных процессов предложенный метод занижает долговечность на 200 %, а традиционные частотные методы — на 400 – 500 %.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-10097, <https://rscf.ru/project/23-29-10097>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Benasciutti D., Tovo R.** Frequency-based fatigue analysis of non-stationary switching random loads / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2007. Vol. 30. N 11. P. 1016 – 1029. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2007.01171.x
2. **Trapp A., Wolfsteiner P.** Fatigue assessment of non-stationary random loading in the frequency domain by a quasi-stationary Gaussian approximation / *Int. J. Fatigue*. 2021. Vol. 148. 106214. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106214
3. **Savkin A. N., Sedov A. A.** Assessment of steel damaging upon a multi-stage block loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2011. Vol. 7. N 9. P. 66 – 70 [in Russian].
4. **Zorman A., Slavič J., Boltežar M.** Short-time fatigue-life estimation for non-stationary processes considering structural dynamics / *Int. J. Fatigue*. 2021. Vol. 147. 106178. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106178
5. **Orlando A., Pagnini L., Repetto M. P.** Structural response and fatigue assessment of a small vertical axis wind turbine under stationary and non-stationary excitation / *Renew. Energy*. 2021. Vol. 170. P. 251 – 266. DOI: 10.1016/j.renene.2021.01.123
6. **Dragomiretskiy K., Zosso D.** Variational Mode Decomposition / *IEEE Trans. Signal Process.* 2014. Vol. 62. N 3. P. 531 – 544. DOI: 10.1109/TSP.2013.2288675
7. **Niu Q., Yang S. xi, Li X. lin.** An empirical mode decomposition-based frequency-domain approach for the fatigue analysis of nonstationary processes / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2018. Vol. 41. N 9. P. 1980 – 1996. DOI: 10.1111/ffe.12836
8. **Li R., et al.** A novel approach for stress cycle analysis based on empirical mode decomposition / *MFPT 2018 — Intell. Technol. Equip. Hum. Perform. Monit. Proc.* 2018. P. 4 – 12.
9. **Fu J., et al.** An Improved VMD-Based Denoising Method for Time Domain Load Signal Combining Wavelet with Singular Spectrum Analysis / *Math. Probl. Eng.* 2020. Vol. 2020. 1485937. DOI: 10.1155/2020/1485937
10. **Soman R.** Semi-automated methodology for damage assessment of a scaled wind turbine tripod using enhanced empirical mode decomposition and statistical analysis / *Int. J. Fatigue*. 2020. Vol. 134. 105475. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.105475
11. **Huang N. E., et al.** The empirical mode decomposition and the Hubert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis / *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1998. Vol. 454. N 1971. P. 903 – 995. DOI: 10.1098/rspa.1998.0193
12. **Wu Z., Huang N. E.** Ensemble empirical mode decomposition: a noise-assisted data analysis method / *Adv. Adapt. Data Anal.* 2009. Vol. 1. N 1. P. 1 – 41. DOI: 10.1142/S1793536909000047
13. **Flandrin P., Torres E., Colominas M. A.** A complete ensemble mode decomposition with adaptive noise / *ICASSP 2011 — International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing*. 2011. P. 4144 – 4147.
14. **Zheng J., Cheng J., Yang Y.** Partly ensemble empirical mode decomposition: An improved noise-assisted method for eliminating mode mixing / *Signal Processing*. 2014. Vol. 96. P. 362 – 374. DOI: 10.1016/j.sigpro.2013.09.013
15. **Lang X., et al.** Median ensemble empirical mode decomposition / *Signal Processing*. 2020. Vol. 176. 107686. DOI: 10.1016/j.sigpro.2020.107686
16. **Mandic D. P., et al.** Empirical mode decomposition-based time-frequency analysis of multivariate signals: The power of adaptive data analysis / *IEEE Signal Process. Mag.* 2013. Vol. 30. N 6. P. 74 – 86. DOI: 10.1109/MSP.2013.2267931
17. **Rehman N., Mandic D. P.** Multivariate empirical mode decomposition / *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2010. Vol. 466. N 2117. P. 1291 – 1302. DOI: 10.1098/rspa.2009.0502
18. **Bertsekas D. P.** *Constrained Optimization and Lagrange Multiplier Methods.* — Elsevier, 1982. — 395 p. DOI: 10.1016/C2013-0-10366-2
19. **Endo T.** Rain flow method, the proposal and the applications / *Kyushu Inst. Technol. Acad. Repos.* 1974. Vol. 28. P. 33 – 62.
20. **Mrsnik M., Slavic J., Boltezar M.** Frequency-domain methods for a vibration-fatigue-life estimation — Application to real data / *Int. J. Fatigue*. 2013. Vol. 47. P. 8 – 17. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2012.07.005
21. **Braccisi C., Cianeiti F., Tomassini L.** Random fatigue. A new frequency domain criterion for the damage evaluation of mechanical components / *Int. J. Fatigue*. 2015. Vol. 70. P. 417 – 427. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2014.07.005
22. **Muñiz-Calvente M., et al.** A comparative review of time- and frequency-domain methods for fatigue damage assessment / *Int. J. Fatigue*. 2022. Vol. 163. 107069. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.107069
23. **Gadolina I. V., Lisachenko N. G., Svirskiy Yu. A., Dubin D. A.** The choice of the sampling frequency and optimal method of signal digital processing in the problems considering random loading process for assessing durability / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 7. P. 64 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-64-72
24. **Marques J. M. E., Benasciutti D.** Variance of the fatigue damage in non-Gaussian stochastic processes with narrow-band power spectrum / *Struct. Saf.* 2021. Vol. 93. 102131. DOI: 10.1016/j.strusafe.2021.102131
25. **Marques J. M. E., Benasciutti D.** More on variance of fatigue damage in non-Gaussian random loadings — Effect of skewness and kurtosis / *Procedia Struct. Integr.* 2020. Vol. 25. N 2019. P. 101 – 111. DOI: 10.1016/j.prostr.2020.04.014
26. **Marques J. M. E., Benasciutti D., Tovo R.** Variability of the fatigue damage due to the randomness of a stationary vibration load / *Int. J. Fatigue*. 2020. Vol. 141. 105891. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.105891
27. **Benasciutti D., Marques J. M. E.** The use of fractional order statistics for estimating nonparametric confidence intervals for quantiles of the fatigue damage computed in service random loadings / *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2023. Vol. 1275. N 1. 012020. DOI: 10.1088/1757-899x/1275/1/012020
28. **Miner M. A.** Cumulative Damage in Fatigue / *J. Appl. Mech.* 1945. Vol. 12. N 3. P. A159 – A164. DOI: 10.1115/1.4009458
29. **Kogaev V. P., Mahutov N. A., Gusenko A. P.** Calculations of machine parts and structures for strength and durability. — Moscow: Mashinostroenie, 1985. — 224 p. [in Russian].
30. **Marco S. M., Starkey W. L.** A Concept of Fatigue Damage / *J. Fluids Eng.* 1954. Vol. 76. N 4. P. 627 – 632. DOI: 10.1115/1.4014922
31. **Leis B.** A Nonlinear History-Dependent Damage Model for Low Cycle Fatigue / *Low Cycle Fatigue.* — West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 1988. P. 143 – 143 – 17. DOI: 10.1520/STP24480S
32. **Xiaode N., Guangxia L., Hao L.** Hardening law and fatigue damage of a cyclic hardening metal / *Eng. Fract. Mech.* 1987. Vol. 26. N 2. P. 163 – 170. DOI: 10.1016/0013-7944(87)90194-9

33. **Chaboche J. L., Lesne P. M.** A Non-Linear Continuous Fatigue Damage Model / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 1988. Vol. 11. N 1. P 1 – 17. DOI: 10.1111/j.1460-2695.1988.tb01216.x
34. **Gadolina I. V., Makhutov N. A., Erpalov A. V.** Varied approaches to loading assessment in fatigue studies / *Int. J. Fatigue*. 2021. Vol. 144. 106035. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.106035
35. **Pelayo F., Aenlle M.** A comparative review of time- and frequency-domain methods for fatigue damage assessment / *Int. J. Fatigue*. 2022. Vol. 163. 107069. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.107069
36. **Dirlik T.** Application of Computers in Fatigue Analysis. Ph.D. Thesis. — Coventry: University of Warwick, 1985. — 234 p.
37. **Benasciutti D., Tovo R.** Spectral methods for lifetime prediction under wide-band stationary random processes / *Int. J. Fatigue*. 2005. Vol. 27. N 8. P 867 – 877. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2004.10.007
38. **Madsen H. O., Krenk S., Lind N. C.** *Methods of Structural Safety*. 2nd edition. — Dover Publications, 2006. — 416 p.
39. **Niesłony A., Böhm M.** Mean Stress Effect Correction in Frequency-domain Methods for Fatigue Life Assessment / *Procedia Eng.* 2015. Vol. 101. P 347 – 354. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.02.042
40. **Niesłony A., Böhm M.** Frequency-domain fatigue life estimation with mean stress correction / *Int. J. Fatigue*. 2016. Vol. 91. P 373 – 381. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2016.02.031
41. **Benasciutti D., Tovo R.** On fatigue cycle distribution in non-stationary switching loadings with Markov chain structure / *Probabilistic Eng. Mech.* 2010. Vol. 25. N 4. P 406 – 418. DOI: 10.1016/j.proengmech.2010.05.002
42. **Wolfsteiner P.** Fatigue assessment of non-stationary random vibrations by using decomposition in Gaussian portions / *Int. J. Mech. Sci.* 2017. Vol. 127. P 10 – 22. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2016.05.024
43. **Braccesi C., Cianetti F., Lori G., Pioli D.** The frequency domain approach in virtual fatigue estimation of non-linear systems: The problem of non-Gaussian states of stress / *Int. J. Fatigue*. 2009. Vol. 31. N 4. P 766 – 775. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2008.03.007
44. **Slavič J. et al.** Non-stationarity and non-gaussianity in vibration fatigue / *Conf. Proc. Soc. Exp. Mech. Ser.* 2020. Vol. 97. P 73 – 76. DOI: 10.1007/978-3-030-12676-6_7
45. **Wolfsteiner P., Trapp A.** Fatigue life due to non-Gaussian excitation — An analysis of the Fatigue Damage Spectrum using Higher Order Spectra / *Int. J. Fatigue*. 2019. Vol. 127. P 203 – 216. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2019.06.005
46. **Gao S., et al.** Assessment of fatigue damage induced by Non-Gaussian bimodal processes with emphasis on spectral methods / *Ocean Eng.* 2021. Vol. 220. 108489. DOI: 10.1016/j.oceaneng.2020.108489
47. **Dirlik T., Benasciutti D.** Dirlik and Tovo-Benasciutti Spectral Methods in Vibration Fatigue: A Review with a Historical Perspective / *Metals*. 2021. Vol. 11. N 9. 1333. DOI: 10.3390/met11091333
48. **Park J. B., Song C. Y.** Fatigue damage model comparison with formulated tri-modal spectrum loadings under stationary Gaussian random processes / *Ocean Eng.* 2015. Vol. 105. P 72 – 82. DOI: 10.1016/j.oceaneng.2015.05.039
49. **Trapp A., Wolfsteiner P.** Fatigue assessment of non-stationary random loading in the frequency domain by a quasi-stationary Gaussian approximation / *Int. J. Fatigue*. 2021. Vol. 148. 106214. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106214
50. **Kihl D.** Stochastic fatigue damage accumulation under broadband loadings / *Int. J. Fatigue*. 1995. Vol. 17. N 5. P 321 – 329. DOI: 10.1016/0142-1123(95)00015-L
51. **Liu Y., et al.** A unified mean stress correction model for fatigue thresholds prediction of metals / *Eng. Fract. Mech.* 2020. Vol. 223. 106787. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2019.106787
52. **Oh G.** Effective stress and fatigue life prediction with mean stress correction models on a ferritic stainless steel sheet / *Int. J. Fatigue*. 2022. Vol. 157. 106707. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106707
53. **Petrucci G., Zuccarello B.** Fatigue life prediction under wide band random loading / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2004. Vol. 27. N 12. P 1183 – 1195. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2004.00847.x

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-75-84>

ОСОБЕННОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ ХРОМОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПРИ КАВИТАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© Юрий Николаевич Цветков*, Евгений Олегович Горбаченко,
Вячеслав Алексеевич Голицын, Андрей Дмитриевич Чеблоков

Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова, Россия, 198035, Санкт-Петербург, ул. Двинская, д. 5/7; *e-mail: yuritsvet@mail.ru

*Статья поступила 17 января 2024 г. Поступила после доработки 21 февраля 2024 г.
Принята к публикации 28 февраля 2024 г.*

Кавитационное изнашивание — распространенное явление на водном транспорте. Ему подвержены элементы судовых движительных комплексов, а также блоки и втулки цилиндров высокооборотных судовых дизелей со стороны поверхностей, омываемых водой. Для защиты водоохлаждаемой поверхности втулок часто применяют блестящие твердые покрытия из электролитического хрома. При этом вопрос влияния трещин в покрытии, появляющихся при его нанесении, на износостойкость в условиях вибрационной кавитации до сих пор не получил однозначного ответа. Цель работы — исследование кинетики и механизма разрушения блестящих хромовых электролитических покрытий при кавитационном воздействии. Исследована кавитационная износостойкость хромовых электролитических покрытий после шлифования и после полирования. Хромовые электролитические покрытия получали на пластинах (размером $90 \times 30 \times 7$ мм) из чугуна СЧ21. Хромирование пластин осуществляли в вертикальном положении с одной стороны (размером 90×30 мм) способом проточного анодно-струйного хромирования в стандартном электролите универсального типа следующего состава (кг/м³): хромовый ангидрид — 250; серная кислота — 2,5; трехвалентный хром — не более 5; ионы трехвалентного железа — не более 10. Электролит готовился на дистиллированной воде однократной перегонки. Режимы электроосаждения: температура электролита 50 °С, плотность тока 60 А/дм². Для испытаний на кавитационный износ из одной и той же пластины вырезали четыре образца. На первых двух образцах поверхность хромового покрытия шлифовали на абразивной шкурке номером 320. Вторую пару образцов сначала шлифовали последовательно на шкурках зернистости 320, 500, 800, 1000 и 1200, а затем полировали на сукне с добавкой пасты ГОИ. Испытания на кавитационный износ проводили на магнитострикционном вибраторе в пресной воде при частоте и амплитуде колебаний торца концентратора магнитострикционного вибратора, равных соответственно 22 кГц и 28 мкм. Расстояние между хромированной поверхностью образца и торцом концентратора выставляли равным 0,5 мм. Износ определяли периодическим взвешиванием образцов в процессе испытаний. Износ шлифованных образцов оказался существенно выше, чем полированных. Фотоснимки поверхности показали, что очагами кавитационного разрушения хромовых покрытий являются исходные трещины на их поверхности, образующиеся в процессе хромирования. Для снижения отрицательного влияния исходных трещин на кавитационную износостойкость хромовых блестящих покрытий, нанесенных на охлаждаемые поверхности втулок цилиндров дизелей, целесообразно в технологический процесс нанесения хромового покрытия вводить операцию полирования.

Ключевые слова: серый чугун; хромовое электролитическое покрытие; шлифование; полирование; шероховатость поверхности; ультразвуковой магнитострикционный вибратор; пресная вода; кавитационное изнашивание; сетка трещин; шероховатость поверхности; механизм разрушения.

FEATURES OF CAVITATION WEAR OF CHROME ELECTROLYTIC COATINGS

© Yuriy N. Tsvetkov*, Evgeniy O. Gorbachenko,
Vyacheslav A. Golitsyn, Andrey D. Cheblokov

Admiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, 5/7, Dvinskaya ul., St. Petersburg, 198035, Russia;
*e-mail: yuritsvet@mail.ru

Received January 17, 2024. Revised February 21, 2024. Accepted February 28, 2024.

Cavitation wear is a pervasive phenomenon on water transport. The parts of ship propulsion system as well as the water-cooled surface of cylinder liners of high-speed ship diesels are subjected to cavitation attack. Bright chromium deposits are used to protect the water-cooled surface of liners. Nevertheless, the effect of cracks appearing in the electrolytic chrome coating upon depositing on the cavitation resistance of coating is still an open relevant problem. The goal of the study is to analyze the kinetics and mechanism of the destruction of the bright chrome electrolytic deposit under cavitation attack. The cavitation resistance of chrome electrolytic coatings after grinding and after polishing was studied. The chrome electrolytic coatings were obtained on the plates ($90 \times 30 \times 7$ mm in size) made of cast iron SCh21. The chrome was deposited on one side (90×30 mm) of the plate placed vertically by flow anodic jet chrome plating in standard electrolyte (kg/m^3): chrome anhydride — 250; sulfuric acid — 2.5; trivalent chrome — no more than 5; trivalent iron ions — no more than 10. The electrolyte was prepared using distilled water of a single distillation. The parameters of depositing: electrolyte temperature is 50°C ; the current density amounts to 60 A/dm^2 . Four samples cut from the same plate were used. The coatings on the first two samples were ground using the abrasive paper number 320. The coatings on the second pair of samples were first ground successively on the abrasive paper of different grit: 320, 500, 800, 1000, and 1200, and then polished on the cloth with GOI paste. The cavitation wear tests were carried out on a magnetostrictive vibratory rig in fresh water; the frequency and amplitude of the rig horn vibration was equal to 22 kHz and $28 \mu\text{m}$, respectively. The spacing between the chrome-plated sample surface and the horn butt was 0.5 mm. The wear of the samples was evaluated by periodical weighing during testing. The wear of the ground samples turned to be significantly higher, than that of polished samples. The photographs of the surface after different duration of the cavitation attack show that the initial cracks formed on the coating during chrome plating are the centers of cavitation destruction. To reduce the negative impact of initial cracks on the cavitation resistance of the bright chrome electrolytic coatings deposited on the water-cooled surface of the cylinder liners of diesels it is shown expedient to include polishing in the technological process of depositing chrome coatings.

Keywords: grey cast iron; chrome electrolyte coating; grinding; polishing; ultrasonic magnetostriction vibrator; fresh water; cavitation wear; network of cracks; surface roughness; mechanism of destruction.

Введение

Кавитационное изнашивание — распространенное явление на водном транспорте [1–4]. Ему подвержены элементы судовых движительных комплексов [1, 3], а также блоки и втулки цилиндров высокооборотных судовых дизелей [2, 4] со стороны поверхностей, омываемых водой.

Чаще всего для изготовления втулок цилиндров судовых дизелей используют отливки из серого или низколегированного чугуна, который имеет малое сопротивление кавитационному воздействию. Последнее обусловлено низкой не только собственно кавитационной износостойкостью чугуна, но и его коррозионной стойкостью [3]. Очаги кавитационного износа на водоохлаждаемой поверхности втулок имеют вид скопленных очень глубоких язв, глубина которых превышает их диаметр в несколько раз [5]. В технике для защиты от изнашивания рабочих поверхностей различных деталей машин широко применяют хромовые электролитические покрытия [2, 3, 6], которые подвергают разным видам обработки [7].

Для защиты водоохлаждаемой поверхности втулок цилиндров часто используют блестящие твердые покрытия из электролитического хрома [4, 8]. Известно [6], что блестящие твердые хромовые электролитические покрытия всегда испещрены множеством микроскопических трещин, возникающих вследствие значительных напряжений в процессе образования покрытия.

Густота сетки и ширина раскрытия трещин (рис. 1) зависят от многих факторов, в частности, режима хромирования и толщины покрытия [6, 9, 10]. Трещины и рельеф хромированной поверхности оказывают большое влияние на многие эксплуатационные характеристики хромированных деталей, такие как сопротивление усталостным разрушениям [10, 11], антифрикционность и износостойкость [6, 12].

Вопросы износостойкости хромовых покрытий при трении исследованы достаточно подробно, так как электролитический хром часто наносят на поверхность трения втулок цилиндров двигателей внутреннего сгорания. Установлены значения оптимальной пористости хромового покрытия, обусловленной наличием трещин, с точки зрения его изнашивания при трении [6, 12]. Известно, например, что гладкое хромовое покрытие обладает плохой смачиваемостью смазочными маслами, а микротрещины на поверхности хромового покрытия играют роль микропор. Поэтому сетка трещин способствует удержанию смазочного масла на поверхности хромового покрытия и способствует кратному увеличению его износостойкости при трении в условиях граничной смазки [13].

Вопросы же кинетики разрушения хромовых электролитических покрытий при кавитации и влияния трещин на разрушение в научной литературе почти не рассматривались. Например, в статье [14] содержатся довольно противоречивые данные. Авторы утверждают, что язвы от отде-

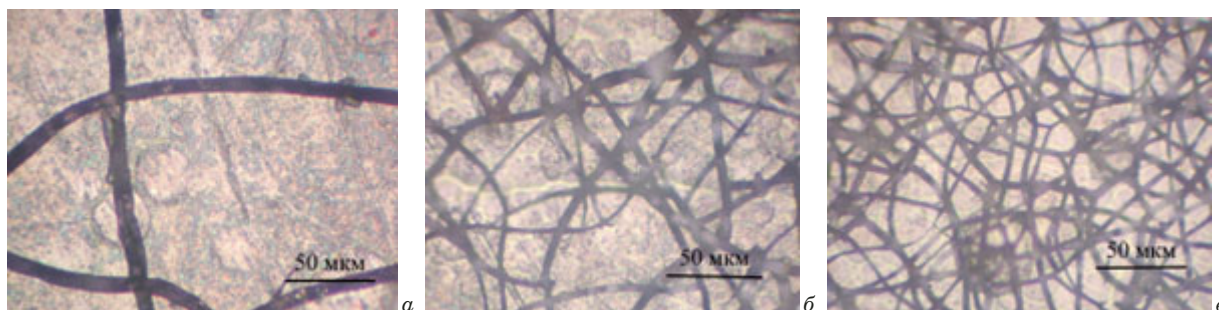


Рис. 1. Примеры сетки трещин, образовавшейся на поверхности хромовых покрытий в процессе электролитического хромирования анодно-струйным способом при плотности тока и температуре электролита: 80 А/дм² и 65 °С (а); 60 А/дм² и 57 °С (б); 200 А/дм² и 60 °С (в)

Fig. 1. Examples of crack networks formed on the surface of chrome coatings during anodic jet electrolytic chrome plating at different current density and electrolyte temperature: 80 A/dm² and 65°C (a); 60 A/dm² and 57°C (b); 200 A/dm² and 60°C (c)

лившихся частиц появляются при изнашивании в пресной воде по границам зерен хромового покрытия и в точках пересечения межзеренных границ, язвины увеличиваются в размерах путем скола по своим границам, повышается их количество вдоль трещин в покрытии, в конце концов язвины сливаются, покрывая всю поверхность. На представленных же снимках превалирующий характер кавитационного разрушения межзеренных границ хромового покрытия неочевиден. Кроме того, продолжительность испытаний включала разрушение собственно хромового покрытия и процесс разрушения стальной подложки, т.е. кинетике изнашивания собственно хромового покрытия было уделено недостаточное внимание. Авторы монографии [4] предполагают, что для защиты от кавитационного воздействия эффективно применение покрытий молочным хромом, так как он дает однородный слой, без трещин, которые могут быть очагами коррозии и последующего кавитационного разрушения. Однако экспериментальные данные о таком влиянии трещин не приводятся. При этом авторы [4] признают, что в условиях высокоинтенсивного кавитационного воздействия покрытие молочным хромом не обеспечивает должной защиты от кавитационного износа, поэтому требуется применять покрытие твердым блестящим хромом. Последнее подтверждается и данными работы [2] — молочный хром оказался в два раза менее износостойким при кавитационном воздействии, чем блестящее хромовое покрытие. Таким образом, применение именно блестящего хромового покрытия для защиты от кавитационного износа предпочтительно, однако для более обоснованного выбора режима хромирования и обработки полученного покрытия необходимо получить ответ на вопрос, являются ли исходные трещины в блестящем хромовом покрытии основными очагами кавитационного разрушения, и если да,

то можно ли свести к минимуму их отрицательное влияние.

Цель работы — исследование кинетики и механизма разрушения блестящих хромовых электролитических покрытий при кавитационном воздействии.

Методика эксперимента

Электролитическое хромовое покрытие получали на пластине, изготовленной из бывшей в эксплуатации втулки цилиндров судового дизеля, отлитой из чугуна СЧ21. Пластина имела размеры 90 × 30 × 7 мм.

Очевидно, что покрытия с большой пористостью, т.е. большим количеством широких и глубоких трещин, слабо защищают от кавитационного воздействия и пониманию кинетики их изнашивания будет препятствовать кавитационное разрушение самой чугунной подложки. Поэтому режим хромирования выбирали таким, чтобы получить сравнительно плотное покрытие с минимальным количеством небольших по размеру трещин, а толщина покрытия была достаточной, чтобы не наступил его преждевременный пробой.

Хромирование пластины осуществляли в вертикальном положении с одной стороны (размером 90 × 30 мм) способом проточного анодно-струйного хромирования в стандартном электролите универсального типа следующего состава (кг/м³): хромовый ангидрид — 250; серная кислота — 2,5; трехвалентный хром — не более 5; ионы трехвалентного железа — не более 10. Электролит готовили на дистиллированной воде однократной перегонки. Режимы электроосаждения: температура электролита 50 °С, плотность тока 60 А/дм². Средняя толщина полученного покрытия составила примерно 150 мкм.

Для проведения опытов на кавитационное изнашивание из хромированной пластины вырезали четыре образца размерами примерно 16 × 16 × 7 мм. На первых двух образцах по-

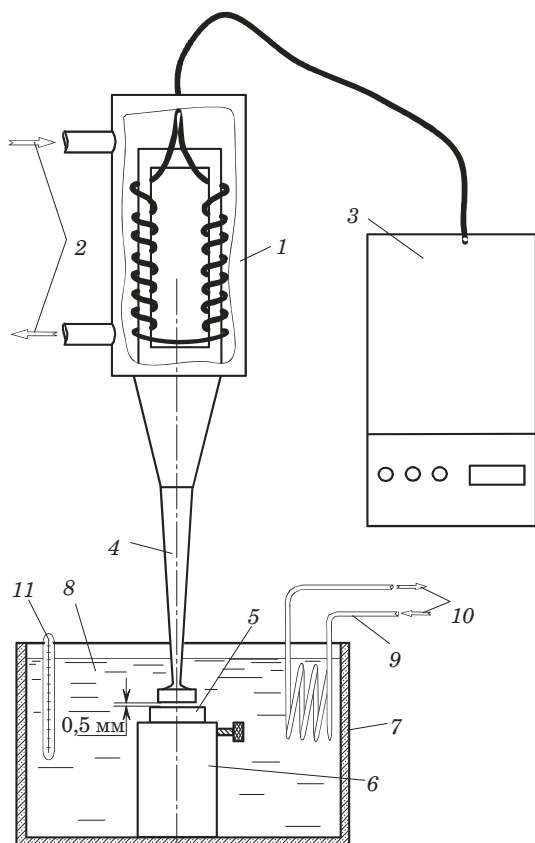


Рис. 2. Схема испытаний на магнитострикционном вибраторе: 1 — ультразвуковой излучатель; 2 и 10 — подвод охлаждающей воды; 3 — генератор ультразвуковых колебаний; 4 — концентратор колебаний; 5 — образец; 6 — державка образца; 7 — емкость с водой; 8 — вода; 9 — охлаждающий змеевик; 11 — термометр

Fig. 2. Scheme of testing on a ultrasonic magnetostrictive device: 1 — ultrasonic transducer; 2 and 10 — cooling water supply; 3 — ultrasonic oscillator; 4 — horn; 5 — sample; 6 — sample holder; 7 — vessel with water; 8 — water; 9 — cooling coil; 11 — thermometer

верхность хромового покрытия шлифовали на абразивной шкурке номером 320. Вторую пару образцов шлифовали на шкурках разной зернистости: сначала номером 320, потом 500, 800, 1000 и 1200, а затем полировали на влажном суке с добавкой пасты ГОИ. Шероховатость поверхности покрытия измеряли с помощью прибора MahrSurf PS1 (см. таблицу). Микротвердость полированного покрытия, измеренная на прибо-

Шероховатость поверхности хромового электролитического покрытия после шлифования, а также после шлифования и последующего полирования

Surface roughness of a chrome electrolytic coating after grinding and after grinding with subsequent polishing

Состояние поверхности	Исходное	После шлифования	После шлифования и полирования
R_a , мкм	2,11	0,817	0,012
R_{max} , мкм	20,0	7,313	0,170

ре ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,98 Н, составила около 7400 МПа.

Опыты на кавитационное изнашивание хромового покрытия проводили на ультразвуковом магнитострикционном вибраторе (МСВ) (рис. 2) в мягкой пресной воде. Температуру воды в процессе испытаний поддерживали в диапазоне 20 ± 3 °С. Частота и амплитуда колебаний торца концентратора 4 вибратора составляли соответственно 22 кГц и 28 мкм. Расстояние между хромированной поверхностью образца 5 и торцом концентратора 4 выставляли равным 0,5 мм.

Указанные амплитуда колебаний торца концентратора и расстояние между ним и образцом соответствовали максимальной интенсивности кавитационного воздействия, достижимой на используемом МСВ. Такие параметры были выбраны для сокращения продолжительности испытаний, так как блестящие хромовые покрытия отличаются высокой кавитационной износостойкостью. Выбор основывался на результатах исследования характера кавитационного воздействия на ультразвуковых МСВ [15], которые показали, что в широком диапазоне изменения амплитуды колебаний скорость удара микроструй не изменяется (значит, не происходит и изменения механизма разрушения поверхности), меняется лишь частота их ударов по конкретному микроучастку поверхности. Последнее обстоятельство было бы существенным при кавитационном изнашивании в коррозионно-активных жидкостях, однако в настоящих исследованиях оно не принималось во внимание, так как влиянием коррозии в реальных условиях кавитационного изнашивания втулок цилиндров дизелей можно пренебречь.

Периодически в процессе испытаний каждого образца МСВ выключали, образец высушивали и взвешивали на аналитических весах с дискретностью показаний 0,1 мг. За окончательный результат брали среднее значение потерь массы двух образцов. Общий вид образцов после испытаний в течение 32 ч показан на рис. 3.

В процессе испытаний проводили также анализ изнашиваемой поверхности образцов с помощью металлографического микроскопа. Структуру электролитических покрытий исследовали на поперечных шлифах до и после испытаний. В последнем случае испытанные образцы разрезали по сечению А–А (см. рис. 3), заливали форму эпоксидным компаундом, шлифовали и полировали, чтобы провести анализ структуры покрытий вне очага (см. рис. 3, зона 1) и в пределах очага кавитационного износа (см. рис. 3, зона 2).

Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 4 показаны зависимости потерь массы ΔM хромового покрытия с поверхности образ-

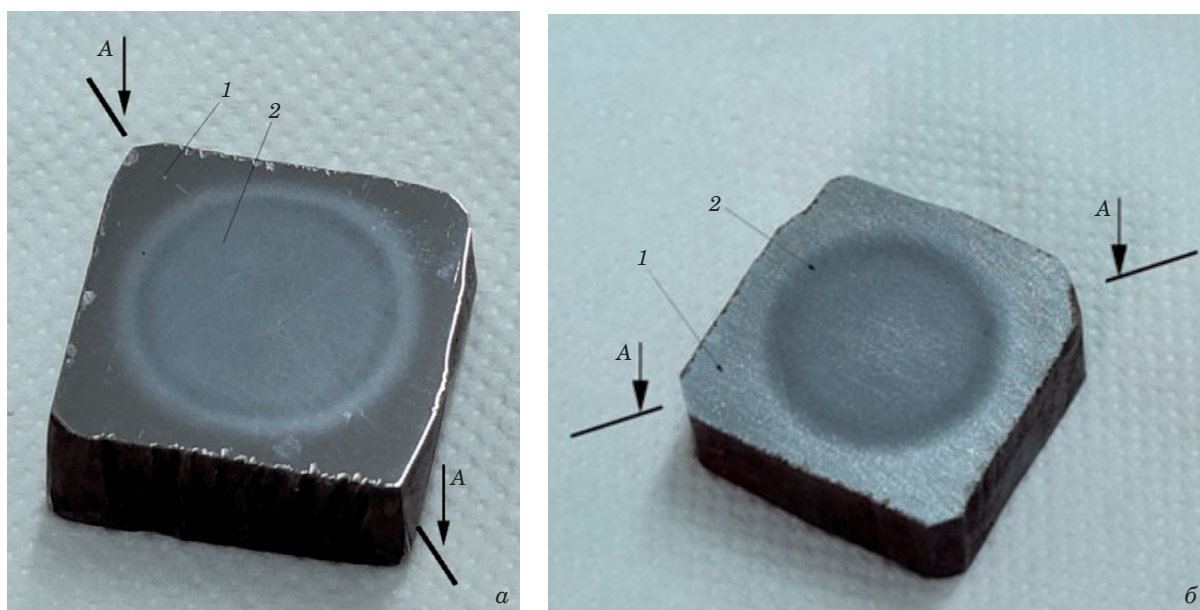


Рис. 3. Общий вид образцов с полированным (а) и шлифованным (б) хромовым покрытием с очагом кавитационного износа

Fig. 3. General view of the samples with polished (a) and ground (b) chrome coating with the focal site of cavitation wear

цов от продолжительности t кавитационного воздействия.

Известно, что кавитационное изнашивание металлических материалов происходит с выраженным инкубационным периодом, т.е. начальным периодом, в течение которого потерь массы практически не происходит [1, 2]. Однако кинетика изнашивания блестящих хромовых электролитических покрытий отличается от общеизвестной. Как видно из рис. 4, потери массы начинаются с первых минут кавитационного воздействия. Это, видимо, обусловлено тем, что при шлифовании и полировании образцов покрытия происходит закрытие промежутка между берегами трещин сначала микростружкой при шлифовании, а затем, возможно, и наполнением на раскрытие трещин пластически деформированного материала тончайшего слоя поверхности при полировании (хотя последнее маловероятно из-за хрупкости хрома). Поэтому на шлифованных и полированных образцах сетка трещин в микроскоп не видна (рис. 5, а).

Под действием кавитации в ультразвуковом поле происходит удаление микрочастиц, заполнивших трещины хромового покрытия при шлифовании и полировании, поэтому потери массы начинаются сразу после начала кавитационного воздействия. По-видимому, наряду с удалением этих свободных частиц — продуктов разрушения покрытия при шлифовании и полировании — происходит заполнение микротрещин водой. Микротрещины играют роль микрокапилляров, поэтому высушивание хлопчатобумажными салфетками и последующая выдержка на воздухе в

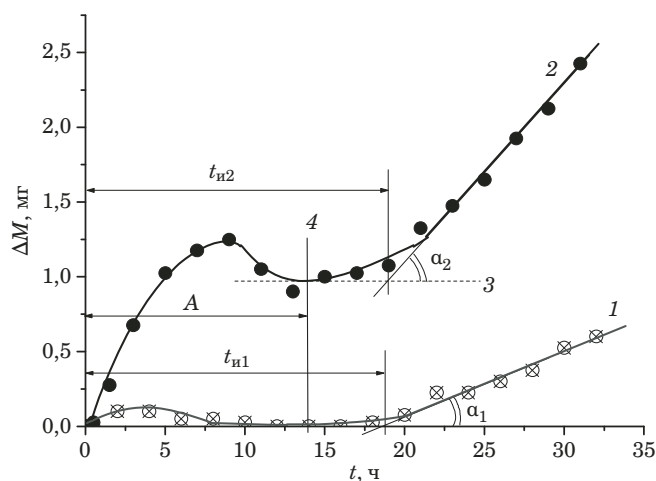


Рис. 4. Зависимости кавитационного износа полированного (1) и шлифованного (2) хромовых покрытий от времени кавитационного воздействия

Fig. 4. Dependences of cavitation wear of polished (1) and ground (2) chrome coatings on the duration of cavitation attack

течение нескольких часов перед взвешиванием (в отличие от традиционных конструкционных сплавов в литом и деформированном состоянии) оказываются, по-видимому, недостаточными для того, чтобы полностью удалить воду из микротрещин электролитического хромового покрытия. Процесс удаления свободных частиц из микротрещин продолжается в течение стадии А (см. рис. 4). При этом зависимость $\Delta M(t)$ в пределах стадии А проходит через максимум, после которого скорость заполнения микротрещин водой превышает скорость удаления из них свободных

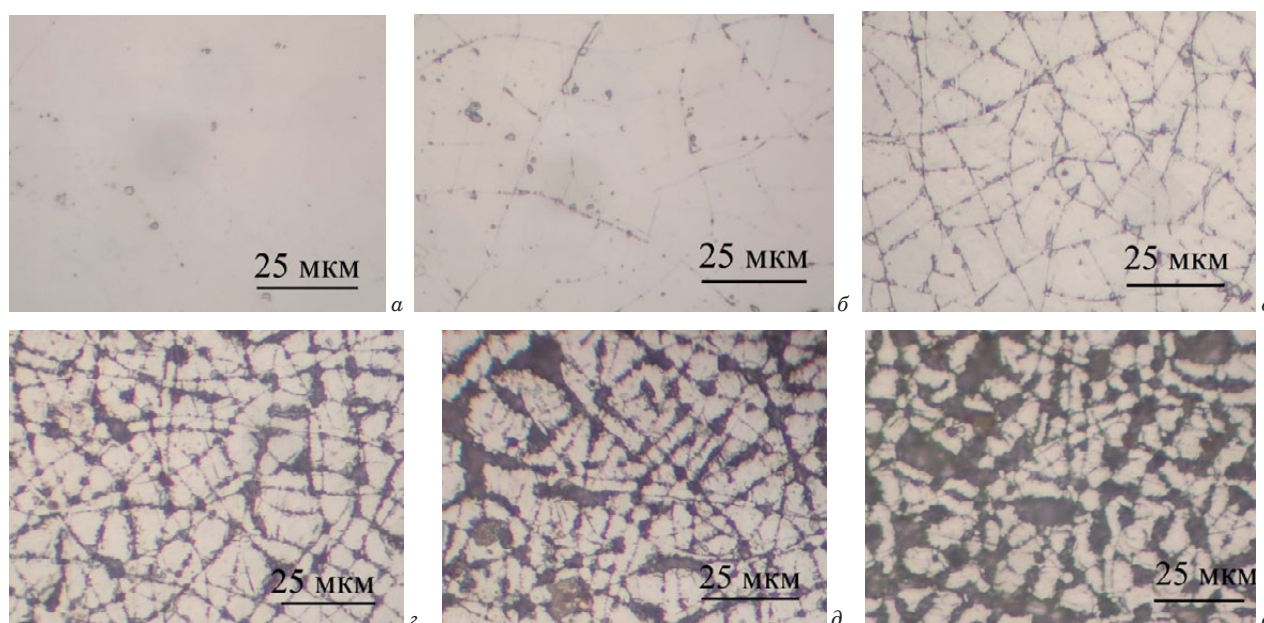


Рис. 5. Фотографии поверхности полированного электролитического хромового покрытия, нанесенного анодно-струйным способом на серый чугуn: в исходном состоянии (а), после 0,5 (б), 8 (в), 16 (г), 24 (д) и 32 (е) часов кавитационного воздействия

Fig. 5. Photos of the polished chrome coating, deposited on the grey cast iron, using the anodic jet electrolytic chrome plating: in the initial state (a), after 0.5 (b), 8 (c), 16 (d), 24 (e), and 32 (f) hours of cavitation attack

частиц, оставшихся после шлифования и полирования, поэтому имеет место небольшой прирост массы. Интересно, что несмотря на разницу в потерях массы в пределах стадии А для шлифованных и полированных образцов, продолжительность стадии А для них одинакова. Если разницу в потерях массы в течение стадии А можно объяснить тем, что после многостадийного шлифования на шкурках разной зернистости и последующего полирования в трещинах остается меньше продуктов обработки, чем после шлифования только на грубой шкурке 320, то вопрос одинаковой продолжительности стадии А для шлифованных и полированных образцов требует дополнительного изучения. Тем не менее можно сделать вывод, что потери массы образцов в течение стадии А не имеют ничего общего с кавитационной износостойкостью хромового покрытия. А значит, продолжительность испытаний блестящих хромовых покрытий на ультразвуковых МСВ, равная нескольким часам (как, например, в работе [2]), как правило, недостаточна, так как потери массы образцов, зарегистрированные за такой короткий период времени, не будут отражать кавитационную износостойкость хромового покрытия. По сути, необходимо проводить корректировку кривых $\Delta M(t)$, исключив стадию А из рассмотрения, а ось абсцисс перенести выше и провести ее через минимум: для кривой 2 новая ось абсцисс будет совпадать с линией 3 (см. рис. 4), а для кривой 1 положение оси абсцисс после корректировки практически не изменилось. Соглас-

но методике, изложенной в [16], условная продолжительность инкубационного периода определяется по точке пересечения прямой 4, являющейся продолжением участка максимальной скорости изнашивания, с осью абсцисс. Применительно к испытанию хромовых покрытий продолжительность инкубационного периода ($t_{и1}$ и $t_{и2}$) определяли по точке пересечения касательной с новой осью абсцисс. Тот факт, что за продолжительность инкубационного периода можно принять значения $t_{и1}$ и $t_{и2}$ (см. рис. 4), подтверждается результатами оценки инкубационного периода хромовых покрытий [5] методом измерения профиля поверхности, предложенным в работе [17].

Сравнение зависимостей $\Delta M(t)$ на рис. 4 показывает, что $t_{и1} = t_{и2}$, т.е. качество поверхности хромового покрытия не влияет на продолжительность инкубационного периода его изнашивания, однако скорость изнашивания после окончания инкубационного периода, определяемая углами α_1 и α_2 , заметно выше у шлифованных покрытий, чем у полированных. Видимо, механизм накопления повреждений при кавитационном воздействии одинаков и для шлифованных, и для полированных покрытий и состоит он в распространении трещин в покрытии. Такое возможно, если очагами распространения трещин в покрытии при кавитационном воздействии служат исходные микротрещины в покрытии (см. рис. 1, а). А вот размер отделяющихся частиц износа зависит от качества обработки исходной поверхности:

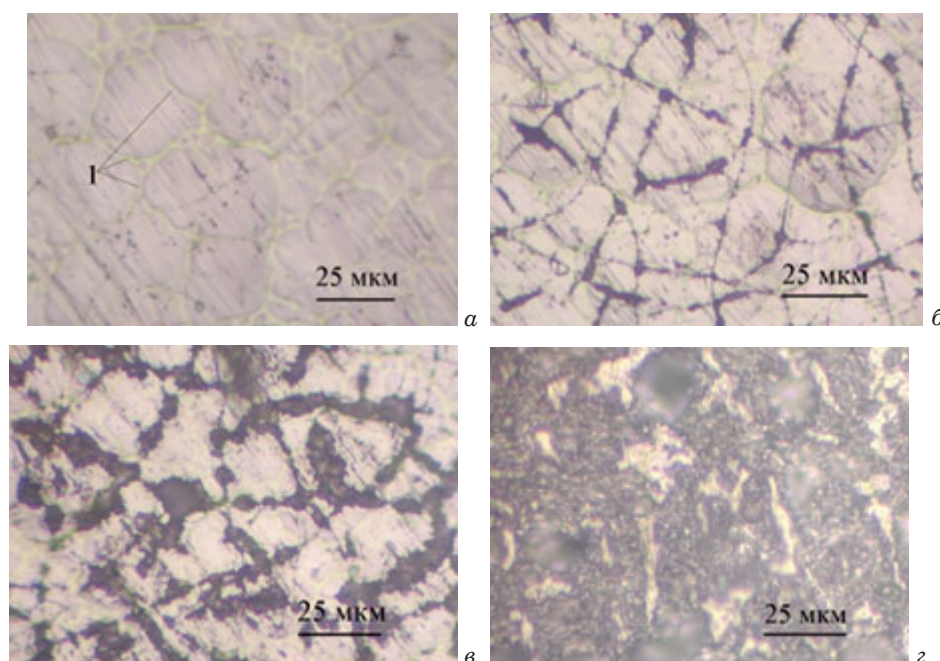


Рис. 6. Фотографии поверхности шлифованного электролитического хромового покрытия, нанесенного анодно-струйным способом на серый чугу́н: после 0,25 (а), 8 (б), 16 (в) и 32 (г) часов кавитационного воздействия

Fig. 6. Photos of the ground chrome coating deposited on the grey cast iron using the anodic jet electrolytic chrome plating: after 0.25 (a), 8 (b), 16 (c), and 32 (d) hours of cavitation attack

для шлифованных покрытий, имеющих многочисленные риски от шлифования, определяющие, вероятно, траекторию движения трещин, размер частиц износа существенно больше, чем у полированных. Появление очагов кавитационного износа на хромированной поверхности втулки снижает ее шероховатость, однако для втулок цилиндров судовых дизелей ухудшение качества поверхности не является фактором, определяющим их долговечность, в отличие, например, от лопастей гребных винтов, качество поверхности которых оказывает влияние на их КПД. Поэтому если кавитационную износостойкость лопастей винтов целесообразно оценивать по продолжительности инкубационного периода изнашивания, то износостойкость хромированной поверхности втулок отражает скорость последующего после окончания инкубационного периода отделения продуктов износа, так как определяет время до наступления сквозного разрушения покрытия.

Предположение, что именно исходные трещины в хромовом покрытии, образующиеся в процессе хромирования, являются очагами кавитационного разрушения, подтверждается снимками поверхности образцов после различной продолжительности кавитационного воздействия (см. рис. 5, рис. 6). На исходно полированной поверхности сетка трещин, присутствующая в покрытии (см. рис. 1, а), практически не видна (см. рис. 5, а). После кавитационного воздействия в

течение 0,5 ч (см. рис. 5, б) появляются слабые очертания трещин, и после 8 ч воздействия (см. рис. 5, в) на поверхности прорисовывается четкая сетка. Похоже, первые отделения частиц износа начинаются после 16 ч (см. рис. 5, г) — видны места отколовшихся частиц (темные пятна), совпадающие с местом расположения трещин; это примерно соответствует условной продолжительности инкубационного периода $t_{н1}$ (см. рис. 4). Постепенно, по мере отделения покрытия от районов, примыкающих к берегам трещин, тонкие линии трещин превращаются в размытые полосы непостоянной ширины (см. рис. 5, д). После 32 ч кавитационного воздействия вместо сетки трещин на поверхности видно (см. рис. 5, е) скопление темных пятен неправильной формы, сливающихся друг с другом.

Аналогичная картина развития кавитационного разрушения прослеживается и на шлифованном покрытии (см. рис. 6), только в этом случае происходит отделение более крупных частиц, поэтому темные пятна на снимке, соответствующие местам отделения частиц износа, больше по размеру, чем появляющиеся на снимках изношенного полированного покрытия (см., например, рис. 5, в и рис. 6, б). После 32 ч (см. рис. 6, г) кавитационного воздействия на исходно шлифованном покрытии практически не осталось светлых мест, соответствующих неповрежденному покрытию.

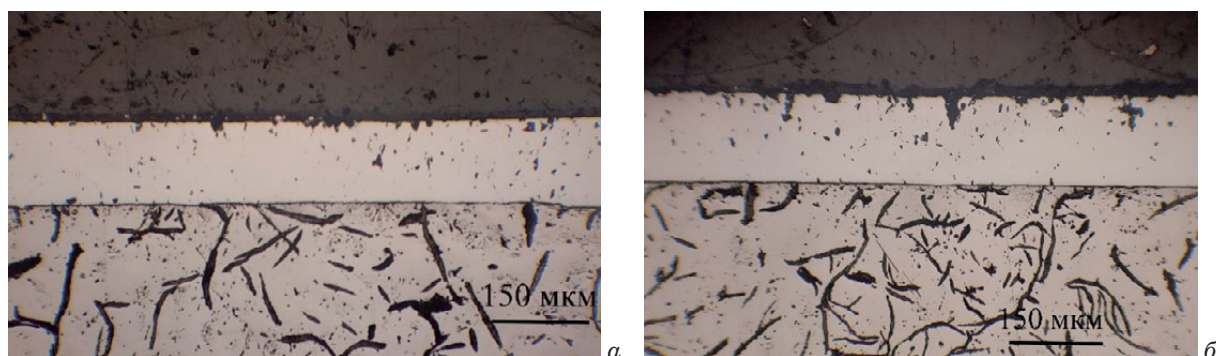


Рис. 7. Структура полированного покрытия вне (а) и в пределах (б) очага износа после 32 ч кавитационного воздействия (нетравленные шлифы): слева направо — движение от зоны 1 к зоне 2 (см. рис. 3, а)

Fig. 7. Structure of a polished coating beyond (а) and within (б) the focal site of cavitation wear after 32 h of cavitation attack (unetched microsection). From left to right — movement from zone 1 to zone 2 (Fig. 3, а)

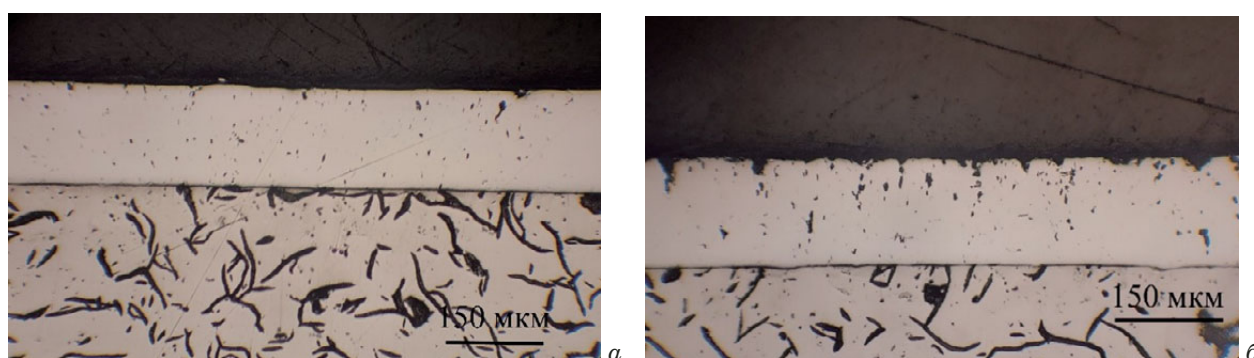


Рис. 8. Структура шлифованного покрытия вне (а) и в пределах (б) очага износа после 32 ч кавитационного воздействия (нетравленные шлифы): слева направо — движение от зоны 1 к зоне 2 (рис. 3, б)

Fig. 8. Structure of the ground coating beyond (а) and within (б) the focal site of cavitation wear after 32 h of cavitation attack (unetched microsection). From left to right — movement from zone 1 to zone 2 (Fig. 3, б)

Как видно из снимков поперечных сечений изношенных исходно полированного (рис. 7) и шлифованного (рис. 8) покрытий, их кавитационное повреждение представляет собой язвы, образовавшиеся при отделении частиц, глубиной от 10 до 45 мкм и диаметром от 10 до 30 мкм. При этом ни одна из язв по глубине не достигает чугушной подложки, т.е. появление темных пятен на снимках изношенной поверхности на рис. 5 и 6 объясняется тем, что из-за сравнительно большого отношения глубины язв к диаметру отражения света от их поверхности не происходит, частицы износа отделяются в пределах хромового покрытия.

Известно, что хромовые покрытия, полученные при стандартных условиях электролиза, состоят из отдельных кристаллических агрегатов различной конфигурации и размеров, имеющих беспорядочное расположение и четко выраженные границы. Указанные агрегаты часто можно наблюдать на поверхности хромовых покрытий [18], они состоят из более мелких элементов, которые также отличаются по своим размерам и конфигурации. Выявлению границ между агре-

гатами способствует непродолжительное кавитационное воздействие, так как ультразвуковая кавитация сопровождается эффектом, схожим с эффектом травления микрошлифов сплавов. После ультразвукового кавитационного воздействия на сплавах часто можно наблюдать проявившиеся границы разных зерен и фаз. На покрытия, подвергнутом продолжительному предварительному шлифованию и последующему полированию, границы кристаллических агрегатов исчезли. После же непродолжительного шлифования на покрытии сохранились только границы 1 (см. рис. 6, а) этих агрегатов, которые проявились после короткого кавитационного воздействия.

Как видно на рис. 6, б, кавитационное разрушение началось не по границам агрегатов, а по сетке трещин в покрытии. Другими словами, трещины в хромовом покрытии, всегда образующиеся в процессе хромирования, являются основными дефектами, с которых начинается кавитационное повреждение покрытия.

При сравнении сеток трещин на рис. 5 и 6 заключаем, что размер площадок, т.е. участков покрытия, ограниченных трещинами, на поверх-

ности полированного покрытия (см. рис. 5) заметно меньше, чем на поверхности шлифованного покрытия (см. рис. 6). Это объясняется, по-видимому, тем, что на разной глубине покрытия густота сетки трещин разная. Толщина шлифованного покрытия составила около 150 мкм, а толщина полированного — около 110 мкм, т.е. с увеличением расстояния от поверхности хромового покрытия сетка трещин в нем становилась гуще.

Выводы

Продолжительность испытаний полированных и шлифованных хромовых электролитических покрытий на кавитационный износ с применением ультразвуковых вибраторов должна быть достаточной для того, чтобы построить кинетическую кривую изнашивания с ее последующей корректировкой. Потери массы в течение первых часов не могут характеризовать кавитационную износостойкость покрытий, так как происходят в пределах инкубационного периода изнашивания и вызваны причинами, не имеющими отношения к разрушению самого покрытия.

Основными очагами кавитационного разрушения хромовых электролитических покрытий являются трещины, присутствующие в покрытии в результате процесса хромирования. Шероховатость поверхности хромового блестящего покрытия не влияет на продолжительность инкубационного периода изнашивания в условиях вибрационной кавитации. Однако шероховатость хромовых электролитических покрытий оказывает заметное влияние на последующие после окончания инкубационного периода потери массы при кавитационном воздействии: скорость изнашивания шлифованного покрытия, оцениваемая по потерям массы образцов, в два раза выше скорости изнашивания полированного покрытия. Для снижения отрицательного влияния исходных трещин на кавитационную износостойкость хромовых блестящих покрытий, нанесенных на охлаждаемые поверхности втулок цилиндров дизелей, целесообразно вводить в технологический процесс нанесения хромового покрытия операцию полирования.

Финансирование работы

Представленная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Государственный университет морского и речного флота имени С. О. Макарова». Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков Ю. Н. Кавитационное изнашивание металлов и оборудования. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 155 с.
2. Погодаев Л. И., Шевченко П. А. Гидроабразивный и кавитационный износ судового оборудования. — Л.: Судостроение, 1984. — 264 с.
3. Фомин В. В. Гидроэрозия металлов. — М.: Машиностроение, 1977. — 287 с.
4. Иванченко Н. Н., Скуридин А. А., Никитин М. Д. Кавитационные разрушения в дизелях. — Л.: Машиностроение, 1970. — 152 с.
5. Цветков Ю. Н., Горбаченко Е. О., Голицын В. А. Прогнозирование кавитационной износостойкости хромовых электролитических покрытий по профилю изношенной поверхности / Вестник машиностроения. 2019. № 4. С. 79 – 86. DOI: 10.3103/S1068798X19070232
6. Ларин Т. В., Асташкевич Б. М. Повышение износостойкости втулок и поршневых колец тепловозных дизелей. — М.: Трансжелдориздат, 1957. — 124 с.
7. Полетаев В. А., Пучков П. В. Повышение качества поверхностей трения деталей электронасосов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 74 – 76.
8. Pi-Cho Park, Seong-Jong Kim. Cavitation erosion characteristics of hard chromium plated diesel engine cylinder liner / The International Journal of Surface Engineering and Coatings. 2022. Vol. 100. Issue 4. P. 189 – 192. DOI: 10.1080/00202967.2022.2063588
9. Вихров Н. М., Голицын В. А. Гидродинамика процесса анодно-струйного хромирования / Вестник ГУМРФ. 2013. Т. 5. Вып. 2(21). С. 77 – 86.
10. Вихров Н. М., Голицын В. А. Влияние проточного электролитического хромирования на предел выносливости стали / Вестник ГУМРФ. 2014. Т. 6. Вып. 4. С. 59 – 67.
11. Vinh P. N., Chi C. L., Thien N. D. Study the Effect of Chrome Coating Layer to the Fatigue Strength of the Axial Machine Parts / 3rd International Conference on Green Technology and Sustainable Development. 2016. P. 135 – 140. DOI: 10.1109/GTSD.2016.40
12. Podgornik B., Massler O., Kafexhiu F., Sedlacek M. Crack density and tribological performance of hard-chrome coatings / Tribology International. 2018. Vol. 121. P. 333 – 340. DOI: 10.1016/j.triboint.2018.01.055
13. Sohia M. H., Kashia A. A., Hadavi S. M. M. Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings / Journal of Materials Processing Technology. 2003. Vol. 138. P. 219 – 222. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00075-X
14. Iwai Y., Okada T., Fujeda T. Effects of hard chromium plating on cavitation erosion / Wear. 1988. Vol. 128. P. 189 – 200.
15. Цветков Ю. Н., Фиакистов Я. О., Кудрявцева Е. Р. Сравнительный анализ кавитационного изнашивания титанового сплава в морской и пресной воде / Трение и износ. 2022. Т. 43. № 1. С. 31 – 40.
16. 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.
17. Гологан В. Ф., Бобанова Ж. И., Ивашку С. Х. Влияние индуктивно-емкостного устройства на структуру и износостойкость электролитических покрытий хрома / Электронная обработка материалов. 2008. № 5. С. 15 – 21.

REFERENCES

1. Tsvetkov Yu. N. Cavitation wear of metals and equipment. — St. Petersburg: SPbGPTU, 2003. — 155 p. [in Russian].

2. **Pogodayev L. I., Shevchenko P. A.** Hydroabrasive and cavitation wear of ship equipment. — Leningrad: Sudostroenie, 1984. — 264 p. [in Russian].
3. **Fomin V. V.** Hydroerosion of metals. — Moscow: Mashinostroenie, 1977. — 287 p. [in Russian].
4. **Ivanchenko N. N., Skuridin A. A., Nikitin M. D.** Cavitation failure in diesels. — Leningrad: Mashinostroenie, 1970. — 152 p. [in Russian].
5. **Tsvetkov Yu. N., Gorbachenko E. O., Golitsyn V. A.** Predicting the Cavitation Wear Resistance of Electrolytic Chromium Coatings / Russian Engineering Research. 2019. Vol. 39. N 7. P. 580 – 586 [in Russian]. DOI: 10.3103/S1068798X19070232
6. **Larin T. V., Astashkevich B. M.** Increase in wear resistance of locomotive diesel liners and piston rings. — Moscow: Transzheldorizdat, 1957. — 124 p. [in Russian].
7. **Poletaev V. A., Puchkov P. V.** Enhance in the Quality of the Friction Surfaces of the Parts of Electric Pumps / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2015. Vol. 81. N 9. P. 74 – 76 [in Russian].
8. **Il-Cho Park, Seong-Jong Kim.** Cavitation erosion characteristics of hard chromium plated diesel engine cylinder liner / The International Journal of Surface Engineering and Coatings. 2022. Vol. 100. Issue 4. P. 189 – 192. DOI: 10.1080/00202967.2022.2063588
9. **Vikhrov N. M., Golitsyn V. A.** Hydrodynamics of the process of anode jet chrome plating / Vestn. GUMRF. 2013. Vol. 5. Issue 2(21). P. 77 – 86 [in Russian].
10. **Vikhrov N. M., Golitsyn V. A.** Influence of flowing electrolytic chrome plating on the fatigue strength of steel / Vestn. GUMRF. 2014. Vol. 6. Issue 4. P. 59 – 67 [in Russian].
11. **Vinh P. N., Chi C. L., Thien N. D.** Study the Effect of Chrome Coating Layer to the Fatigue Strength of the Axial Machine Parts / 3rd International Conference on Green Technology and Sustainable Development. 2016. P. 135 – 140. DOI: 10.1109/GTSD.2016.40
12. **Podgornik B., Massler O., Kafexhiu F., Sedlacek M.** Crack density and tribological performance of hard-chrome coatings / Tribology International. 2018. Vol. 121. P. 333 – 340. DOI: 10.1016/j.triboint.2018.01.055
13. **Sohia M. H., Kashia A. A., Hadavi S. M. M.** Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings / Journal of Materials Processing Technology. 2003. Vol. 138. P. 219 – 222. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00075-X
14. **Iwai Y., Okada T., Fujeda T.** Effects of hard chromium plating on cavitation erosion / Wear. 1988. Vol. 128. P. 189 – 200.
15. **Tsvetkov Y. N., Fiaktistov Ya. O., Kudryavzeva Ye. R.** Comparative Analysis of Cavitation Wear of Titanium Alloy in Fresh and Sea Water / Journal of Friction and Wear. 2022. Vol. 43. N 1. P. 20 – 26. DOI: 10.3103/S1068366622010123
16. **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].
17. **Gologan V. F., Bobanova Zh. I., Ivashku S. H.** Influence of inductive-capacitive facilities on the structure and wear resistance of electrolytic chrome coating / Elektron. Obrab. Mater. 2008. N 5. P. 15 – 21 [in Russian].

