

Том 28, №2, 2022



ISSN 2687-1300

Материаловедение. Энергетика

Санкт-Петербург

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. ЭНЕРГЕТИКА

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., главный редактор, академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Александров М.Л., член-корр. РАН, Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН, Москва, Российская Федерация;
Зеуровский М.З., ин. Член РАН, академик НАН Украины, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина;

Клименко А.В., академик РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», НИТУ «МИСиС», Москва, Российская Федерация;

Костюк В.В., академик РАН, Российская академия наук, Москва, Российская Федерация;

Лагарьков А.Н., академик РАН, Институт теоретической и прикладной электродинамики ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация;

Окрепилов В.В., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Рудской А.И., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Саркисов А.А., академик РАН, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Российская Федерация;

Федоров М.П., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., главный редактор, д-р техн. наук, академик РАН, научный руководитель Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Кондратьев С.Ю., зам. главного редактора, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Аксёнов Л.Б., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Башикарёв А.Я., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Боровков А.И., к.т.н., проректор по цифровой трансформации, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Гордеев С.К., д-р техн. наук, ст. научн. сотр. Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Забонин В.Н., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Каляев И.А., д-р техн. наук, академик РАН, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация;

Колсун Михал, профессор, Технический университет, Кошице, Словакия;

Коровкин Н.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Митяков А.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Михайлов В.Г., д-р техн. наук, профессор, Бранденбургский технический университет, Бранденбург, Германия;

Райчик Ярослав, д-р техн. наук, профессор, Ченстоховский политехнический университет, Ченстохова, Польша;

Рамасуббу С., PhD, Директор по исследованиям BISS Division, ITW-India (P) Ltd, Бангалор, Индия;

Сергеев В.В., д-р техн. наук, профессор, чл-корр РАН, первый проректор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Тендлер М.Б., PhD, ин. член РАН, KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция;

Титков В.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Толочко О.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Фокин Г.А., д-р техн. наук, генеральный директор ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург», Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Цемленко В.Н., д-р техн. наук, зав. каф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

Журнал «Материаловедение. Энергетика» (ранее «Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки») с 1995 года издается под научно-методическим руководством Российской академии наук.

Журнал с 2002 года входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Сетевое издание открытого доступа публикует статьи высокого научного уровня, освещающие передовой опыт, результаты НИР, теоретические и практические проблемы энергетики, электротехники, материаловедения и металлургии.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich's Periodical Directory», в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Google Scholar, EBSCO, ProQuest, ROAD, Index Copernicus, CNKI, RSCI (WoS), DOAJ, в научной электронной библиотеке КиберЛенинка.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (свидетельство Эл № ФС 77-78004 от 27.03.2020 г.)

Учредитель и издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

Редакция журнала

О.А. Матенев – ответственный секретарь;

А.А. Кононова – компьютерная вёрстка; Д.Ю. Алексеева – перевод на английский язык.

Адрес редакции: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Тел. редакции +7 (812) 294-22-86, e-mail: ntv-nauka@spbstu.ru

Дата выхода: 20.07.2022

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2022

28 (2) 2022



ISSN 2687-1300

Material science. Power engineering

St. Petersburg

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great

MATERIALS SCIENCE. POWER ENGINEERING

EDITORIAL COUNCIL

Vasiliev Yu.S. — head of the editorial council, full member of the Russian Academy of Sciences, Scientific director of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Aleksandrov M.L. — corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Zgurovskiy M.Z. — foreign member of the Russian Academy of Sciences, full member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine;

Klimenko A.V. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Kostiuk V.V. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Lagar'kov A.N. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Okrepilov V.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Rudskoy A.I. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Sarkisov A.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Fedorov M.P. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia.

EDITORIAL BOARD

Vasiliev Yu.S. — editor-in-chief, full member of the Russian Academy of Sciences, Scientific director of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kondrat'ev S.Yu. — deputy editor-in-chief, Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Aksenov L.B. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Bashkarev A.Ya. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Borovkov A.I. — PhD in Technical Sciences, Vice Rector for Digital Transformation of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Gordeev S.K. — Doctor of Technical Sciences, prof. CNIIM, Russia;

Zaboin B.N. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kayaev I.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Kolcun Michal — Ph.D., Technical University of Kosice, Slovak Republic;

Korovkin N.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Mityakov A.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Michailov V.G. — Doctor of Technical Sciences, prof. BTU, Germany;

Raychik Ya. — Doctor of Technical Sciences, prof. Czestochova Polytecnic University, Poland;

Ramasubbu S. — PhD, Lifetime Fellow, Indian Academy of Science, Research Director BISS, ITW-India (P) Ltd, India;

Sergeev V.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, corresponding member of the RAS, Russia;

Tendler M.B. — foreign member of the Russian Academy of Sciences, KTH Royal Institute of Technology, Sweden;

Titkov V.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Tolochko O.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Fokin G.A. — Doctor of Technical Sciences, General Director of LLC «Gazprom Transgaz St. Petersburg», Russia;

Tsemenko V.N. — Doctor of Technical Sciences, Head of Chair of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia.

Materials Science. Power Engineering (formerly St. Petersburg Polytechnic University Journal of Engineering Science and Technology) has been published since 1995 under the scientific and methodical guidance of RAS since 1995.

Since 2002, the journal has been included in the List of leading peer-reviewed scientific journals compiled by the Higher Attestation Commission.

The online fully open-access journal focuses on the latest research in theoretical and practical aspects of power engineering, electrical engineering, materials science and metallurgy, striving to publish high-quality studies in these fields.

The journal is indexed by the following databases: VINITI Database RAS, Ulrich's Periodicals Directory, Russian Science Citation Index (RSCI), Google Scholar, EBSCO, ProQuest, ROAD, Index Copernicus, CNKI, RSCI (WoS), DOAJ, CyberLeninka.

The journal is registered with the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media (ROSKOMNADZOR), Certificate ЭЛ № ФЦ 77-78004 issued March 27, 2020.

Editorial office

O.A. Matenev – editorial manager;

A.A. Kononova – computer layout; D.Yu. Alekseeva – English translation

Address: 195251 Polytekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.

+7 (812) 294-22-86, e-mail: ntv-nauka@spbstu.ru

Release date: 20.07.2022

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2022

Содержание

Электротехника. Энергетика

Коровкин Н.В., Сахно Л.И., Сахно О.И., Кобзарь Е.Н. Влияние погрешности измерений параметров модели трансформатора на точность расчета его режимов.....	7
--	---

Металлургия и материаловедение

Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Хватов Ю.А. Методы математических вычислений в понятиях и законах химии.....	18
Ватулин Я.С., Ватаев А.С., Великанов В.М., Ким К.К., Сочава М.В., Козлов М.Н. Анализ технического состояния закладных металлических конструкций сооружений метрополитена средствами конечно-элементного моделирования.....	29
Стрельникова А.А. Влияние степени деформации на формирование микроструктуры и механических свойств титанового сплава.....	43
Демидов А.И. Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 298,15 К.....	57

Contents

Electrical engineering. Energetics

Korovkin N.V., Sakhno L.I., Sakhno O.I., Kobzar E.N. Influence of the measurement error of the transformer model parameters on the accuracy of the calculation of its modes.....	7
---	---

Metallurgy and Materials

Blinov L.N., Krylov N.I., Khvatov Yu.A. Methods of mathematical calculations in concept and principles of chemistry.....	18
Vatulin Ya.S., Vataev A.S., Velikanov V.M., Kim K.K., Sochava M.V., Kozlov M.N. Analysis of the technical condition of embedded metal constructions of metro structures with the help of finite element modeling.....	29
Strelnikova A.A. Influence of deformation degree on microstructure and mechanical properties of titanium alloy.....	43
Demidov A.I. Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrates in $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ systems at 298.15 K.....	57

Электротехника. Энергетика Electrical engineering. Energetics

Научная статья

УДК 621.314.225

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28201>



Н.В. Коровкин, Л.И. Сахно ✉, О.И. Сахно, Е.Н. Кобзарь

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ Isahno2010@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ТРАНСФОРМАТОРА НА ТОЧНОСТЬ РАСЧЕТА ЕГО РЕЖИМОВ

Аннотация. В работе даны результаты исследования связи между погрешностью измерения параметров классических уравнений трансформатора, жесткостью этих уравнений и погрешностью расчета токов в обмотках. Приведена математическая формулировка оценки погрешности сверху. Исследование выполнено на примере линейного двухобмоточного трансформатора, к вторичной обмотке которого подключено активное сопротивление. Рассчитаны токи в обмотках с использованием результатов расчета трехмерного нестационарного магнитного поля трансформатора с присоединенной электрической цепью и с использованием схемы замещения. Проведено сравнение результатов расчета и измерения. Показано, что погрешность расчета увеличивается при уменьшении нагрузки трансформатора и достигает максимальной величины при коротком замыкании. Увеличение погрешности связано с увеличением числа обусловленности уравнений трансформатора. Показано, что для получения удовлетворительной точности расчета первичного тока при коротком замыкании в исследуемом трансформаторе необходимо уменьшить погрешность измерения параметров уравнений трансформатора до 10^{-3} %.

Ключевые слова: трансформатор, схема замещения, нестационарное магнитное поле, плохообусловленная матрица, число обусловленности.

Для цитирования:

Коровкин Н.В., Сахно Л.И., Сахно О.И., Кобзарь Е.Н. Влияние погрешности измерений параметров модели трансформатора на точность расчета его режимов // Материаловедение. Энергетика. 2022. Т. 28, № 2. С. 7–17. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28201>



N.V. Korovkin, L.I. Sakhno ✉, O.I. Sakhno, E.N. Kobzar

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ lsahno2010@yandex.ru

INFLUENCE OF THE MEASUREMENT ERROR OF THE TRANSFORMER MODEL PARAMETERS ON THE ACCURACY OF THE CALCULATION OF ITS MODES

Abstract. The paper presents a study of the relationship between the measurement error of the parameters of the classical transformer equations, the stiffness of these equations and the error in the calculation of currents in the windings. The mathematical formulation of the error estimate is given. The study was performed on the example of a linear two-winding transformer. The load of this transformer is the active resistance. The currents in the windings are calculated using the results of the calculation of a three-dimensional non-stationary magnetic field of a transformer with an attached electrical circuit and using an equivalent circuit of the transformer. A comparison of the results of calculation and measurement is given. The calculation error increases with decreasing transformer load and reaches a maximum value for short circuit mode. The increase in error is due to an increase in the number of conditionality of the transformer equations. It is shown that to obtain a satisfactory accuracy of the primary current calculation in short circuit mode the measurement error of the transformer model parameters should be up to 10^{-3} %.

Keywords: transformer, equivalent circuit, non-stationary magnetic field, ill-conditioned matrix, condition number.

Citation:

N.V. Korovkin, L.I. Sakhno, O.I. Sakhno, E.N. Kobzar, Influence of the measurement error of the transformer model parameters on the accuracy of the calculation of its modes, Materials Science. Power Engineering, 28 (02) (2022) 7–17, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28201>

Введение. В большинстве книг, в которых рассматривается теория трансформаторов, сформулированы уравнения напряжения двухобмоточного трансформатора, которые получены на основе рассмотрения двух индуктивно связанных обмоток с индуктивностями L_1 , L_2 и взаимной индукцией M [1–4]. Параметры L_1 , L_2 , M нелинейно зависят от магнитного потока в магнитопроводе. Уравнения напряжения индуктивно связанных обмоток обычно не используются при проектировании трансформаторов, так как их решение вызывает определенные трудности не только из-за нелинейности параметров, входящих в уравнение, но и из-за плохой обусловленности этих уравнений [3]. С другой стороны, эти же уравнения используются для получения простой и эффективной схемы замещения двухобмоточного трансформатора в которой отсутствует магнитная связь обмоток [1–10]. Эта схема используется для расчета токов в обмотках трансформатора в номинальном режиме (в этом режиме, как правило, отсутствует насыщение магнитопровода) и для расчета токов короткого замыкания для последующей оценки электродинамической стойкости трансформатора. При таком подходе необходимо рассчитать переменное магнитное поле трансформатора в режиме холостого хода и в режиме противовключения. При решении этих частных задач учитывается трехмерный характер магнитного поля, кривая намагничивания стали магнитопровода, потери в стали [5–10]. Этот подход обеспечивает хорошее совпадение результатов расчета и измерений.

Преимущество использования уравнений напряжения трансформатора, которые получены на основе рассмотрения индуктивно связанных обмоток, состоит в упрощении расчета токов в обмотках многообмоточных трансформаторов со сложными соединениями обмоток в номинальных режимах работы, так как в этом случае нет необходимости создавать сложные схемы замещения. Практически все современные пакеты программ расчета электромагнитных полей содержат примеры расчета электромагнитных процессов в трансформаторах, основанные на классических уравнениях [11–13]. При этом рассчитывается нестационарное магнитное поле трансформатора с присоединенной электрической цепью. Анализ погрешности расчета электромагнитных процессов в трансформаторе при таком подходе в литературе по расчету трансформаторов отсутствует.

Однако простая оценка сверху погрешности решения классических уравнений трансформатора, которая будет дана ниже, показывает, что для получения приемлемой для практики точности расчета токов необходимо измерять и рассчитывать параметры L_1 , L_2 , M с недостижимой для практики точностью. В связи с этим *целью статьи* является тщательное исследование связи между погрешностью измерения параметров L_1 , L_2 , M , жесткостью классических уравнений двухобмоточных трансформатора и погрешностью расчета токов в его обмотках. Это исследование выполнено на примере линейного двухобмоточного трансформатора, для которого рассчитаны токи в обмотках на основе расчета трехмерного нестационарного магнитного поля трансформатора с присоединенной электрической цепью и с использованием классической схемы замещения, а также измерены токи в обмотках [14].

Математическая формулировка оценки погрешности. Пусть математическая модель объекта имеет вид системы алгебраических уравнений $\mathbf{A}\mathbf{y} = \mathbf{b}$ и выполнен эксперимент по экспериментальному определению некоторого вектора $\mathbf{X}$ измеряемых величин, который обладает тем свойством, что элементы матрицы $\mathbf{A}$ и вектора $\mathbf{b}$ могут быть однозначно вычислены по компонентам вектора $\mathbf{X}$ или $\mathbf{A} = F_1(\mathbf{X})$, $\mathbf{b} = F_2(\mathbf{X})$. Компоненты x_k вектора $\mathbf{X}$ определены с погрешностью $\varepsilon_k \in \varepsilon$, тогда и элементы матрицы $\mathbf{A}$ и вектора $\mathbf{b}$ тоже определены с некоторыми погрешностями $\Delta\mathbf{A}$ и $\Delta\mathbf{b}$.

Если алгоритм или функции « F » подобраны удачно, что обычно имеет место в «хорошем» эксперименте, то величины Δ и δ (δ – погрешность расчета $\mathbf{y}$) близки, поэтому будем предполагать, что $\|\Delta\| \approx \|\varepsilon\|$. Фактически, здесь мы предполагаем, что процедура измерений $\mathbf{X}$ может, в целях уменьшения $\Delta\mathbf{A}$, $\Delta\mathbf{b}$, повторяться многократно.

Относительная погрешность $\delta\mathbf{y}$ состояния $\mathbf{y} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}$ реального устройства оценивается в принятой математической модели следующим образом [1]:

$$\delta\mathbf{y} = \frac{\|\Delta\mathbf{y}\|}{\|\mathbf{y}\|} \leq \frac{\lambda(\mathbf{A})}{1 - \lambda(\mathbf{A}) \cdot \delta\mathbf{A}} (\delta\mathbf{A} + \delta\mathbf{b}), \quad (1)$$

$$\lambda(\mathbf{A}) = \|\mathbf{A}\| \cdot \|\mathbf{A}^{-1}\|, \quad \delta\mathbf{A} = \frac{\|\Delta\mathbf{A}\|}{\|\mathbf{A}\|}, \quad \delta\mathbf{b} = \frac{\|\Delta\mathbf{b}\|}{\|\mathbf{b}\|}.$$

В оценке (1) $\lambda(\mathbf{A})$ характеризует свойство модели, обычно называемое «жесткостью» [15, 16]. При высокой жесткости матрица $\mathbf{A}$ плохо обусловлена и $\lambda(\mathbf{A})$ велико [17–19]. Соотношение (1) показывает важную связь между погрешностью ε эксперимента, свойствами модели ε и погрешностью $\delta\mathbf{y}$ воспроизведения данной моделью реального процесса. Выполним, согласно (1), оценку погрешности $\delta\mathbf{y}$ для $\lambda(\mathbf{A}) = 50$, $\Delta = \varepsilon = 10^{-2}$. Отметим, что погрешность $\Delta = 10^{-2}$ является «обычной» для экспериментов и, как будет показано далее, жесткость $\lambda(\mathbf{A})$ моделей трансформаторов может достигать и существенно больших величин. Оценка (1) дает $\delta\mathbf{y} \leq 2.2$ (220%),

то есть модель совершенно неверно отражает состояние объекта. Повышение точности ε эксперимента по определению вектора $\mathbf{X}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ позволяет получить приемлемую оценку $\delta \mathbf{y} \leq 0.22$. В целом, для получения удовлетворительной оценки (1) необходимо, чтобы

$$\Delta < [10 \cdot \lambda(\mathbf{A})]^{-1}. \quad (2)$$

Оценка (1) показывает, что при $\lambda(\mathbf{A}) \geq 10^2$ создание математической модели рассматриваемого типа для устройства проблематично, так как требует выполнения измерений с относительной погрешностью 10^{-3} и точнее. Оценка (1) достаточно грубая и является оценкой сверху, однако, по нашему мнению, показывает необходимость более внимательного изучения вопросов адекватности матмоделей устройств, обладающих свойством жесткости даже в малой ($\lambda(\mathbf{A}) \geq 10$) мере.

Рассмотрим далее классическую математическую модель линейного двухобмоточного трансформатора. Пусть, для простоты дальнейшего изложения, обмотки трансформатора одинаковы, имеют сопротивление и индуктивность R и L соответственно и коэффициент связи между обмотками равный единице. Система уравнений (матмодель) рассматриваемого устройства, позволяющая определять токи обмоток, имеет вид:

$$\begin{cases} \dot{U}_1 = (R + j\omega L) \dot{I}_1 + j\omega M \dot{I}_2 \\ \dot{U}_2 = j\omega M \dot{I}_1 + (R + j\omega L) \dot{I}_2 \end{cases} \Rightarrow \underbrace{\begin{bmatrix} \dot{U}_1 \\ \dot{U}_2 \end{bmatrix}}_{\mathbf{b}} = \underbrace{\begin{bmatrix} R + j\omega L & j\omega M \\ j\omega M & R + j\omega L \end{bmatrix}}_{\mathbf{A}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} \dot{I}_1 \\ \dot{I}_2 \end{bmatrix}}_{\mathbf{y}}. \quad (3)$$

Параметры R , L и M модели (3) определяются из хорошо известных опытов [1]. Для матрицы $\mathbf{A}$ этой модели $\lambda(\mathbf{A}) \approx \omega L / R$. Для трансформаторов $\omega L \gg R$, следовательно, $\lambda(\mathbf{A})$ велико. Для энергетических трансформаторов $\lambda(\mathbf{A}) \geq 10^4$. Используя грубую оценку (2), получим, что для получения модели, дающей возможность правильно определять токи $\dot{I}_1$, $\dot{I}_2$ необходимо определить из эксперимента параметры R , L и M модели (3) с погрешностью $\varepsilon = \Delta = 10^{-5}$, что не реально.

Из выполненного рассмотрения, по нашему мнению, можно сделать важный вывод: следует более точно исследовать связи между погрешностью ε эксперимента, жесткостью матмодели и погрешностью $\delta \mathbf{y}$ воспроизведения данной моделью реального процесса. С этой целью выполнено сравнение рассчитанных и измеренных значений токов в обмотках специально изготовленного модельного двухобмоточного трансформатора.

Конструкция исследуемого трансформатора. Первичная 1 и вторичная 2 обмотки расположены на разных стержнях магнитопровода (рис. 1), что обеспечивает повышенную индуктивность рассеяния трансформатора и упрощает его расчет.

Первичная и вторичная обмотки выполнены из медного провода диаметром 0,5 мм. Они имеют одинаковые геометрические размеры и одинаковое количество витков 381. Магнитопровод выполнен из листовой электротехнической стали.

Методы расчета. Расчет трехмерного нестационарного магнитного поля проводился в пакете MAXWELL [11]. При решении уравнений использовалась Т-Ω формулировка и классический метод Ньютона-Рафсона. 3D МКЭ модель трансформатора показана на рис. 2,а. К первичной обмотке этой модели присоединен источник синусоидального напряжения с частотой 50 Гц и действующим значением E_1 , к вторичной обмотке — активное сопротивление (рис. 2,б). Для примера на рис. 2,б показано сопротивление нагрузки 1 Ом.

Проведено исследования влияния шага сетки на погрешность расчета. При этом шаг сетки последовательно уменьшался в два раза. Эта процедура остановлена, когда уменьшение шага сетки в два раза привело к изменению первичного тока только в пятой значащей цифре.

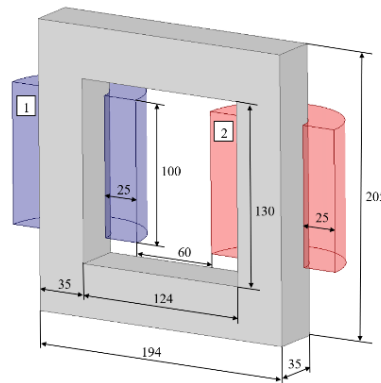


Рис. 1. Конструкция трансформатора

Fig. 1. Transformer design

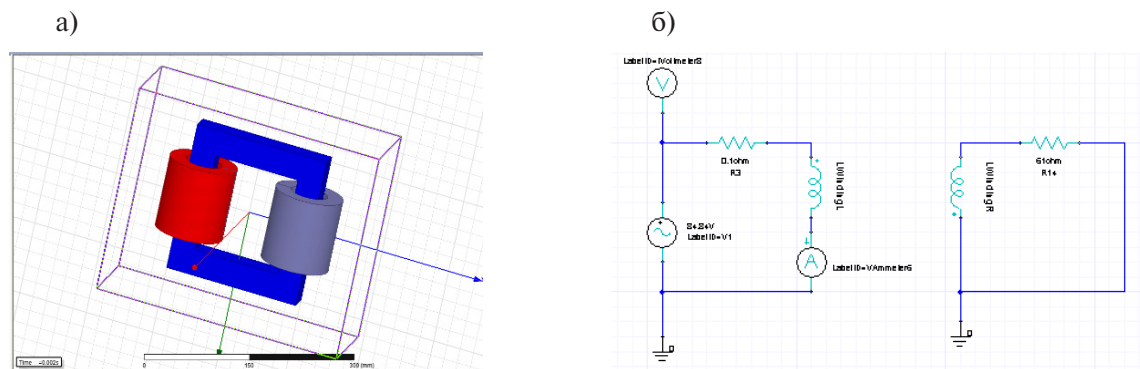


Рис. 2. 3D МКЭ модель исследуемого трансформатора

а) геометрическая модель трансформатора; б) электрическая цепь трансформатора

Fig. 2. 3D FEM model of the researched transformer

а) geometric model of the transformer; б) transformer electrical circuit

Формула для расчета тока первичной обмотки с использованием упрощенной схемы замещения (разрыв намагничивающей цепи схемы замещения) [3]:

$$\dot{I}_1 = \frac{\dot{E}_1}{z_{K3} + R_H}, \quad (4)$$

где z_{K3} — сопротивление короткого замыкания, R_H — сопротивление нагрузки.

Результаты измерений. Выполнены опыты холостого хода (XX), короткого замыкания (КЗ) и измерения тока в первичной обмотке при изменении активной нагрузки трансформатора. Результаты опыта XX и рассчитанная на их основе кривая намагничивания $B_m(H_m)$ даны в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что трансформатор можно считать практически линейным при первичном напряжении не более 80 В. В опыте короткого замыкания измерено полное сопротивление трансформатора $z_{K3} = 4,4 + j24,6$ Ом. Результаты измерений при подключении реостата даны в [20].

Результаты расчета. В табл. 2 даны результаты измерения и расчета первичного тока с использованием пакета MAXWELL [20] и схемы замещения по (4).

Из табл. 2 видно, что погрешность расчета тока с использованием пакета MAXWELL достигает 36% при КЗ. Погрешность расчета тока с использованием упрощенной схемы замещения

Таблица 1

Опыт холостого хода

Table 1

Open-circuit test

E_1 , В	B_m , Т	H_m , А/м	I_{xx} , А
20	0.20	28	0.05
40	0.4	63	0.1
60	0.60	99	0.14
70	0.70	134	0.19
80	0.8	169	0.24
90	0.9	242	0.34
100	1.0	311	0.43
110	1.11	424	0.6
120	1.22	636	0.9

Таблица 2

Сопоставление результатов расчета и измерений

Table 2

Comparison of calculation and measurement results

$R_{нагр}$, Ом		61	31	19	6.1	0
I_1 , А	Измерение	0.93	1.45	1.92	2.38	2.47
	Расчет (MAXWELL)	0.942	1.562	2.224	3.213	3.348
	Схема замещения	0.88	1.41	1.87	2.37	2.49

увеличивается при увеличении сопротивления нагрузки. Увеличение погрешности связано с увеличением влияния разрыва намагничивающей цепи в схеме замещения, поскольку ток намагничивания увеличивается при увеличении нагрузки. Эта погрешность может быть уменьшена, если использовать Т-образную, а не упрощенную схему замещения. Максимальная погрешность расчета первичного тока с использованием схемы замещения не превышает 5,4 %. Она почти на порядок меньше, чем максимальная погрешность при использовании пакета MAXWELL.

Методика статистического анализа погрешности расчета первичного тока дана в [20]. При этом используется выражение для первичного тока из решение системы (3) [1]:

$$\dot{I}_1 = \frac{\dot{U}_1}{\left(R + \frac{\omega^2 M^2 (R + R_H)}{(R + R_H)^2 + (\omega L)^2} \right) + j \left(\omega L - \frac{\omega^2 M^2 (\omega L)}{(R + R_H)^2 + (\omega L)^2} \right)}, \quad (5)$$

где $\omega = 2\pi f$, а также параметры L, M, R , которые рассчитываются на основании данных, полученных из опытов. На рис. 3 показаны эмпирические функции распределения случайной величины X — относительной погрешности расчета первичного тока в абстрактном эксперименте, состоящем из $k = 10^6$ опытов для каждой активной нагрузки трансформатора при разных значениях

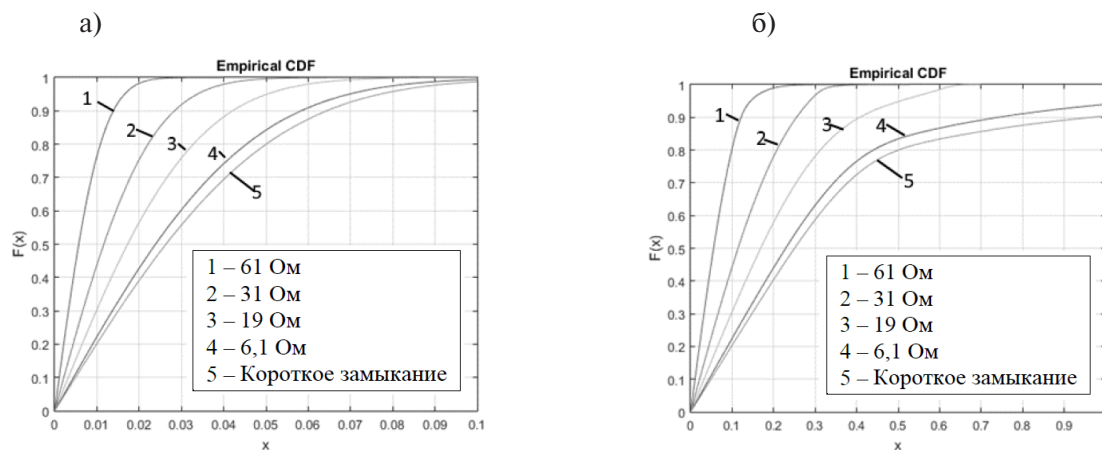


Рис. 3. Эмпирические функции распределения
а) $\varepsilon = 0,1\%$, б) $\varepsilon = 1\%$

Fig. 3. Empirical distribution functions
а) $\varepsilon = 0.1\%$, б) $\varepsilon = 1\%$

погрешности измерения ε [20]. По оси абсцисс откладывается погрешность расчета первичного тока x , по оси ординат — относительная частота получения погрешности расчета первичного тока, $F_k^*(x) = P^*(X < x)$, где P^* — относительная частота события: относительная погрешность расчета первичного тока X меньше заданной погрешности x .

В [20] показано, что погрешность измерения ε влияет на относительную частоту получения заданной погрешности расчета, что иллюстрирует рис. 3. При любой заданной погрешности измерения относительная частота получения заданной погрешности расчета уменьшается при уменьшении нагрузки. Для получения погрешности расчета не более 10 % при коротком замыкании необходимо, чтобы погрешность измерения была менее 0,1 %. В опыте холостого хода (табл. 1), который необходим для получения кривой намагничивания магнитопровода и последующего расчета индуктивностей и взаимной индуктивности, используются приборы класса точности 0,5. Следовательно, погрешность измерения превышает предел, необходимый для получения погрешности измерения тока, не превышающей 10%.

Анализ жесткости системы уравнений исследуемого трансформатора. Для анализа жесткости найдем параметры системы (3) для исследуемого трансформатора. Из опыта короткого замыкания находим активное сопротивление одной обмотки 2,2 Ом. Из опыта холостого хода находим индуктивное сопротивление первичной обмотки трансформатора при первичном напряжении 60 В $\omega L = U_1/I_1 = 428$ Ом, пренебрегая активным сопротивлением обмоток (табл. 1). Индуктивные и активные сопротивления первичной и вторичной обмоток равны, так как они имеют одинаковые геометрические размеры и количества витков. Связь между индуктивностью одной обмотки и взаимной индуктивностью первичной и вторичной обмоток устанавливается на основе Т-образной схемы замещения трансформатора [1]. Поскольку индуктивности первичной и вторичной обмоток равны, $\omega M = \omega L - \omega L_{K3}/2 = 414$ Ом (L_{K3} — индуктивность в опыте короткого замыкания). Коэффициент связи обмоток составляет $k = \frac{\omega M}{\omega L} = 0,97$. В табл. 3 даны значения

чисел обусловленности для исследуемого трансформатора при активной нагрузке.

Увеличение числа обусловленности приводит к увеличению жесткости системы и, как следствие, к увеличению погрешности расчета первичного тока с использованием пакета MAXWELL, что подтверждает результаты статистического анализа.

Таблица 3

Числа обусловленности для активного сопротивления

Table 3

Condition Numbers

R_n , Ом	61	31	19	6.1	0
Число обусловленности	20	32	41	52	56

Выводы

Установлена связь между погрешностью измерения параметров уравнения трансформатора и точностью расчета токов в обмотках.

Показано, что погрешность расчета первичного тока с использованием пакета MAXWELL увеличивается при уменьшении активного сопротивления нагрузки, поскольку при этом увеличивается жесткость матрицы системы уравнений трансформатора.

Погрешность расчета первичного тока с использованием классической схемы замещения двухобмоточного трансформатора существенно меньше, чем при расчете с использованием пакета MAXWELL при любой нагрузке исследуемого диапазона.

Дискуссия

Для получения удовлетворительной точности расчета первичного тока при использовании пакета MAXWELL в исследуемом трансформаторе необходимо уменьшить погрешность расчета параметров уравнений трансформатора до $10^{-3}\%$. Для расчета этих параметров используется измеренная косвенным методом кривая намагничивания. Поскольку для ее измерения используются амперметр и вольтметр класса точности 0,5, требуемая точность измерения не обеспечивается. Рассмотренный в данной работе трансформатор имеет повышенное рассеяние, поэтому он значительно проще для расчета, чем силовые трансформаторы, имеющие меньшую индуктивность рассеяния. Коэффициенты связи обмоток силовых трансформаторов составляют от 0,998 до 0,9995 и существенно превышают коэффициент связи 0,97 рассмотренного в данной работе трансформатора. Это приводит к необходимости измерения параметров уравнений силовых трансформаторов с недостижимой для практики точностью, что делает, по нашему мнению, расчет нестационарного магнитного поля трансформатора с присоединенной электрической цепью нецелесообразным при расчете и проектировании трансформаторов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Демирчян К.С., Нейман Л.Р., Коровкин Н.В., Чечурин В.Л. Теоретические основы электротехники. СПб: Питер, 2009. 430 с.
- [2] Васютинский С.Б. Вопросы теории и расчета трансформаторов. Л.: Энергия, 1970. 432 с.
- [3] Вольдек А.И., Попов В.В. Электрические машины. Введение в электромеханику. Машины постоянного тока и трансформаторы. СПб.: Питер, 2007. 320 с.
- [4] López-Fernández X.M. Transformers: Analysis, Design, and Measurement / X.M. Lopez-Fernandez, H. Ertan, J. Turowski. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012. 609 p. DOI: 10.1201/b12275
- [5] Бутырин П.А. Аналитическая теория трансформаторов / П.А. Бутырин, М.Е. Алпатов. – М: Национальный исследовательский университет МЭИ. 2019. 112 с.

- [6] **Diaz G.A., Mombello E.E., Venerdini G.D.G.** Calculation of Leakage Reactance in Transformers with Constructive Deformations in Low Voltage Foil Windings // IEEE Transactions on Power Delivery, 2018, vol. 33, no. 6, pp. 3205–3210. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2870563
- [7] **Жуйков А.В., Кубаткин М.А., Ларин В.С., Матвеев Д.А., Никулов И.И., Хренов С.И.** Применение дуальных схем для моделирования электромагнитных процессов в каскадных трансформаторах отбора мощности // Электротехника. 2019. № 8. С. 35–40.
- [8] **Jaraczewski M., Sobczyk M.T.** Leakage Inductances of Transformers at Arbitrarily Located Windings // Energies, 2020, 13 (23), pp. 62–64. DOI: 10.3390/en13236464
- [9] **Yarymbash D., Kotsur M., Yarymbash S., Divchuk T.** Electromagnetic Parameters Determination of Power Transformers // IEEE 3rd International Conference on Intelligent Energy and Power Systems (IEPS). 2018, pp. 70–75. DOI: 10.1109/IEPS.2018.8559573
- [10] **Миролюк Н.Е., Соболев А.С., Пудов В.И.** Расчетная модель для оценки характеристик электромагнитных трансформаторов тока // Электричество, 2016. № 2. С. 19–28.
- [11] Maxwell 3D. URL: <http://www.ansys.com/> (дата обращения 14.03.2022)
- [12] ELCUT – Моделирование электромагнитных, тепловых и упругих полей методом конечных элементов. Версия 6.6. Руководство пользователя. ООО «Тор», 2021, 291 с. Режим доступа: URL: https://elcut.ru/downloads/manual_r.pdf. (Дата обращения 14.03.2022).
- [13] Введение в COMSOL Multiphysics, версия 5.4. URL: <http://cdn.comsol.com/> (дата обращения 14.03.2022)
- [14] **Sakhno L.I., Sakhno O.I., Korovkin N.V., Hao L.** Transformer under load condition: comparison of FEA and equivalent circuit analysis // Тезисы доклада на XXV международном симпозиуме «Электромагнитные явления в нелинейных цепях» с 26 по 29 июня, 2018 в Appare, Франция, URL: https://epnc-2018.sciencesconf.org/data/pages/P5_light_for_web.pdf
- [15] **Фаддеев Д.К.** Вычислительные методы линейной алгебры: учеб. / Д.К. Фаддеев, В.Н. Фаддеева. Санкт-Петербург: Лань, 2022. 736 с. ISBN: 978-5-8114-0317-2
- [16] **Korovkin N.V., Adalev A.S., Hayakawa M.** Using linear relations between experimental characteristics in stiff identification problems of linear circuit theory // IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications. 2008. vol. 55, no. 5, pp. 1237–1247.
- [17] **Беляев Н.А., Коровкин Н.В., Фролов О.В., Чудный В.С.** Исследование методов оптимизации режимов работы энергосистем // Электротехника. 2013. № 2. С. 21–28.
- [18] **Adalev A.S., Hayakawa M., Korovkin N.V.** Identification of electric circuits described by ill-conditioned mathematical models // IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications. 2006. Т. 53. № 1, pp. 78–91.
- [19] **Демирчян К.С., Ракитский Ю.В., Бутырин П.А., Карташев Е.Н., Коровкин Н.В.** Проблемы численного моделирования процессов в электрических цепях // Известия Академии наук СССР. Энергетика и транспорт. 1982. № 2. С. 94.
- [20] **Сахно О.И., Сверчкова А.В.** Влияние погрешности измерений параметров классических уравнений трансформатора на погрешность тока в обмотках // XLVII "Неделя науки СПбПУ" - Теоретическая и прикладная математика и механика (ИПММ). 2018, С. 254–256.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОРОВКИН Николай Владимирович — заведующий кафедрой, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.
E-mail: nikolay.korovkin@gmail.com

САХНО Людмила Ивановна — профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: lsahno2010@yandex.ru

САХНО Ольга Ивановна — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: Olasahno@mail.ru

КОБЗАРЬ Евгений Николаевич — аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: kobzar_EN@power-m.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7204-5449>

REFERENCES

- [1] **K.S. Demirchyan, L.R. Neyman, N.V. Korovkin, V.L. Chechurin**, Teoreticheskiye osnovy elektrotekhniki. SPb: Piter, 2009. 430 s.
- [2] **S.B. Vasyutinskiy**, Voprosy teorii i rascheta transformatorov. L.: Energiya, 1970. 432 s.
- [3] **A.I. Voldek, V.V. Popov**, Elektricheskiye mashiny. Vvedeniye v elektromekhaniku. Mashiny postoyannogo toka i transformatory. SPb.: Piter, 2007. 320 s.
- [4] **X.M. López-Fernández**, Transformers: Analysis, Design, and Measurement / X.M. Lopez-Fernandez, H. Ertan, J. Turowski. — CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012. 609 p. DOI: 10.1201/b12275
- [5] **P.A. Butyrin**, Analiticheskaya teoriya transformatorov / P.A. Butyrin, M.Ye. Alpatov. — M: Natsionalnyy issledovatel'skiy universitet MEI. 2019. 112 s.
- [6] **G.A. Diaz, E.E. Mombello, G.D.G. Venerdini**, Calculation of Leakage Reactance in Transformers with Constructive Deformations in Low Voltage Foil Windings // IEEE Transactions on Power Delivery, 2018, vol. 33, no. 6, pp. 3205–3210. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2870563
- [7] **A.V. Zhuykov, M.A. Kubatkin, V.S. Larin, D.A. Matveyev, I.I. Nikulov, S.I. Khrenov**, Primeneniye dualnykh skhem dlya modelirovaniya elektromagnitnykh protsessov v kaskadnykh transformatorakh otbora moshchnosti // Elektrotehnika. 2019. № 8. С. 35–40.
- [8] **M. Jaraczewski, M.T. Sobczyk**, Leakage Inductances of Transformers at Arbitrarily Located Windings // Energies, 2020, 13 (23), pp. 62–64. DOI: 10.3390/en13236464
- [9] **D. Yarymbash, M. Kotsur, S. Yarymbash, T. Divchuk**, Electromagnetic Parameters Determination of Power Transformers // IEEE 3rd International Conference on Intelligent Energy and Power Systems (IEPS). 2018, pp. 70–75. DOI: 10.1109/IEPS.2018.8559573
- [10] **N.Ye. Mironyuk, A.S. Sobolev, V.I. Pudov**, Raschetnaya model dlya otsenki kharakteristik elektromagnitnykh transformatorov toka // Elektrichestvo, 2016. № 2. S. 19–28.
- [11] Maxwell 3D. URL: <http://www.ansys.com/> (data obrashcheniya 14.03.2022)
- [12] ELCUT – Modelirovaniye elektromagnitnykh, teplovykh i uprugikh poley metodom konechnykh elementov. Versiya 6.6. Rukovodstvo polzovatelya. ООО «Tor», 2021, 291 s. Rezhim dostupa: URL: https://elcut.ru/downloads/manual_r.pdf. (data obrashcheniya 14.03.2022).
- [13] Vvedeniye v COMSOL Multiphysics, versiya 5.4. URL: <http://cdn.comsol.com/> (data obrashcheniya 14.03.2022)
- [14] **L.I. Sakhno, O.I. Sakhno, N.V. Korovkin, L. Hao**, Transformer under load condition: comparison of FEA and equivalent circuit analysis // Tezisy doklada na XXV mezhdunarodnom simpoziume «Elektromagnitnyye yavleniya v nelineynykh tsepyakh» s 26 po 29 iyunya, 2018 v Arrase, Frantsiya, URL: https://epnc-2018.sciencesconf.org/data/pages/P5_light_for_web.pdf

- [15] **D.K. Faddeyev**, Vychislitelnyye metody lineynoy algebry: uchebnyk / D.K. Faddeyev, V.N. Faddeyeva. Sankt-Peterburg: Lan, 2022. 736 s. ISBN: 978-5-8114-0317-2
- [16] **N.V. Korovkin, A.S. Adalev, M. Hayakawa**, Using linear relations between experimental characteristics in stiff identification problems of linear circuit theory // IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications. 2008. vol. 55, no. 5, pp. 1237–1247.
- [17] **N.A. Belyayev, N.V. Korovkin, O.V. Frolov, V.S. Chudnyy**, Issledovaniye metodov optimizatsii rezhimov raboty energosistem // Elektrotehnika. 2013. № 2. S. 21–28.
- [18] **A.S. Adalev, M. Hayakawa, N.V. Korovkin**, Identification of electric circuits described by ill-conditioned mathematical models // IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Fundamental Theory and Applications. 2006. T. 53. № 1, pp. 78–91.
- [19] **K.S. Demirchyan, Yu.V. Rakitskiy, P.A. Butyrin, Ye.N. Kartashev, N.V. Korovkin**, Problemy chislennogo modelirovaniya protsessov v elektricheskikh tsepyakh // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Energetika i transport. 1982. № 2. S. 94.
- [20] **O.I. Sakhno, A.V. Sverchkova**, Vliyaniye pogreshnosti izmereniy parametrov klassicheskikh uravneniy transformatora na pogreshnost toka v obmotkakh // XLVII "Nedelya nauki SPbPU"-Teoreticheskaya i prikladnaya matematika i mekhanika (IPMM). 2018, S. 254–256.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Nikolay V. KOROVKIN — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: nikolay.korovkin@gmail.com

Liudmila I. SAKHNO — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: lsahno2010@yandex.ru

Olga I. SAKHNO — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: Olasahno@mail.ru

Evgenii N. KOBZAR — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: kobzar_EN@power-m.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7204-5449>

Поступила: 21.04.2022; Одобрена: 23.05.2022; Принята: 28.06.2022.
Submitted: 21.04.2022; Approved: 23.05.2022; Accepted: 28.06.2022.

Металлургия и материаловедение Metallurgy and Materials

Научная статья

УДК 51-74

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28202>



Л.Н. Блинов, Н.И. Крылов , Ю.А. Хватов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

 nikkrylov49@mail.ru

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ В ПОНЯТИЯХ И ЗАКОНАХ ХИМИИ

Аннотация. Представлены результаты обсуждения формализации некоторых понятий и законов химии с помощью математических формул. При формализации химической теории были использованы различные математические подходы и инструменты для описания химических процессов. Были определены базовые виды формул, которые должны содержаться в различных физико-химических теориях и показано различие между химической и математической аксиоматикой. Показано, что любую химическую систему элементов можно представить в виде системы уравнений, выражающих состояние системы с некоторыми ограничениями. Как правило, состояние и воздействие на систему выражаются обычно в виде дифференциальных уравнений. Приведены примеры расчета областей стеклообразования сложных стеклообразующих систем с помощью математического моделирования, проведено сравнение с экспериментом и установлена хорошая сходимость рассчитанных и экспериментальных областей стеклообразования.

Ключевые слова: теория, гипотеза, законы, определения, химические процессы, математические формулы.

Для цитирования:

Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Хватов Ю.А. Методы математических вычислений в понятиях и законах химии // Материаловедение. Энергетика. 2022. Т. 28, № 2. С. 18–28. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28202>



L.N. Blinov, N.I. Krylov ✉, Yu.A. Khvatov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ nikkrylov49@mail.ru

METHODS OF MATHEMATICAL CALCULATIONS IN CONCEPT AND PRINCIPLES OF CHEMISTRY

Abstract. In this work some attempts were made to formalize concepts and principles with the help of mathematic formulas. Due to the formalization of chemical theory, various mathematical tools have been used to describe chemical processes. The basic types of formulas that should be contained in any physical and chemical theory were determined and the difference between chemical and mathematical axiomatics was shown. It is shown that any chemical system of elements can be represented as a system of equations expressing the state of the system + imposed restriction. As a rule, the state and impact on the system are expressed in the form of differential equations. It has been established that many mathematical equations do not always realistically describe chemical systems, in particular closed systems. Examples of calculation of glass formation area of complex glass-forming systems are given, with the help of mathematical modeling a comparison with experiment is made, and good convergence of the calculated and experimental glass formation regions is established.

Keywords: theory, hypothesis, principle, definitions, chemical processes, mathematic formula.

Citation:

L.N. Blinov, N.I. Krylov, Yu.A. Khvatov, Methods of mathematical calculations in concept and principles of chemistry, Materials Science. Power Engineering, 28 (02) (2022) 18–28, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28202>

Введение. Во все времена в теории физики, химии, естествознания исследователи стремились трактовать законы, предположения путём полной формализации понятий, вводя математические пространства с соответствующими свойствами и рассматривая исследуемые объекты с точки зрения математических объектов, подверженных воздействиям операторов, которые в свою очередь обладают своими исключительными характеристиками, обусловленными их химическими и физическими свойствами [1–8].

То есть происходит формализация понятий, благодаря чему можно в дальнейшем работать с конкретными объектами, описывая воздействия на них формально с помощью систем уравнений [9, 10].

Целью данной работы является нахождение путей формализации некоторых понятий и законов химии с помощью математических формул.

Методы и материалы

В современных философских, математических и естественнонаучных языках под *теорией* понимается не просто случайное мнение, а гипотетико-дедуктивная система, то есть множество формул, порождаемых с помощью логики и математики группой начальных предположений. В силу общности некоторых из этих начальных предположений, а также возможностей для преобразования, которые предоставляются логикой и математикой, каждая теория представляет собой некоторое бесконечное множество формул. Эта мысль касается всех возможных ситуаций, охватываемых универсальным законом и всех выводов из любой данной функции, встречающейся в

теории. Уже на этом основании, то есть потому, что каждая теория бесконечно богата, не может быть и речи об ее окончательном доказательстве. Поэтому лучшее, что мы можем сделать, так это подтвердить теорию в возможно большем числе случаев или опровергнуть ее в некоторых критических пунктах. Однако от опасности опровержения часто ограждаются не только тем, что отказываются признавать неблагоприятные свидетельства, но и также подгонкой некоторых компонент теории, особенно значений, приписываемых определенным параметрам.

Некоторые из первоначальных предположений физико-химической теории именуются *гипотезами* (в эпистемологическом, а не логическом смысле). Гипотезы, будь то частные или общие, идут дальше простого описания наблюдаемых ситуаций. Они представляют собой предположения о реальной действительности независимо от того, наблюдаемы ли, хотя бы частично, эти ситуации или нет. Так, имеется гипотеза о том, что тела существуют, другая о том, что масса сохраняется. Некоторые из гипотез, входящих явным или неявным образом в физико-химическую теорию, являются чисто математическими по своей природе в том смысле, что они обуславливают математические характеристики рассматриваемых понятий, например понятие симметрии тензора. Другие имеют более или менее непосредственное физико-химическое содержание в том смысле, что касаются свойств реальных систем или систем, о которых предполагают, что они реально существуют.

Результаты обсуждений

Наиболее важными среди физико-химических гипотез любой теории являются, конечно, законы. Утверждение о законе имеет цель сказать что-либо об объективных структурах или моделях существования и изменениях физико-химических систем. Оно не передает информации о частных ситуациях и не говорит нам, как выглядит мир для некоторого наблюдателя. Формулировка закона предполагается универсальной и не зависимой от наблюдателя. Уравнения движения, полевые уравнения, уравнения композиции и уравнения состояний квалифицируются как законы лишь в той степени, в какой они принадлежат к достаточно подтвержденным теориям. Дальнейшие физико-химические гипотезы служат *вспомогательными гипотезами*, такими, как начальные условия, граничные условия и ограничения степеней свободы.

Предполагается, что всякая физико-химическая гипотеза может быть сформулирована математически. Но одна только математическая форма ничего не скажет нам о физическом значении формулы. Так, формула $E_n = -k/n^2$ может что-то обозначать. О формуле, не имеющей фиксированного значения, можно сказать, что она семантически неопределенна, то есть не определена относительно своего значения. Она станет семантически определенной после ее дополнения внешними предположениями (обычно интуитивно подразумеваемыми) относительно некоторых символов, включенных в нее. Так, в нашем начальном примере E_n могло стать значением для энергии водородоподобного атома на n -ном уровне. В ином контексте тот же самый типографский знак «потребовал» бы (то есть ему было бы приписано) другого физико-химического значения. Такие дополнительные предположения, обрисовывающие контуры химического значения символов, могут быть названы *семантическими предположениями*.

Данные, то есть утверждения, полученные с помощью наблюдения или эксперимента, составляют еще один вид начальных предположений. Они начальны в том смысле, что их следует предполагать в порядке, обусловленном некоторыми логическими заключениями или теоремами. Конечно, не предполагается, что данные нужно выдумывать, то есть они не являются априорными. Они не могут быть также получены с помощью одного только эксперимента. Скорее, напротив, данные, которые могут войти в химическую теорию, должны быть выражены в терминах теории и получены с помощью инструментов, сконструированных и рассчитанных с помощью ряда теорий. Одним словом, данные не даются, а находятся, и если они соответствуют химической теории, то они «пропитаны» теорией, а не являются непосредственным выражением вос-

приятий или переживаний наблюдателя. Четвертый вид предпосылок, встречающихся в теории, представляют собой *определения*. Например, скорость протекания реакции:

$$U_{\text{мгн}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}, \quad \text{где } C = \frac{n}{V}.$$

С формальной точки зрения любое определение — это только лингвистическая конвенция, то есть правило употребления используемых символов; она ничего не говорит нам о природе. Конвенциональная природа дефиниций не делает, однако, их произвольными. Вопрос о том, что может быть определено в теории, а что нет, разрешим только в том случае, когда теория перестроена аксиоматически. И выбор способа определения понятий (неопределяемых, основных, или первичных) должен направляться такими критериями, как его общность и плодотворность.

Отметим различие между определениями и гипотезами, в частности утверждениями о законах. В то время как первые являются понятиями, описывающими отношения внутри теории, последние соотносят утверждения с реальностью. Следовательно, если определения могут быть подвергнуты только концептуальной критике, то утверждения о законах живут в соответствии с принципами экспериментальной проверки. Однако это элементарное различие часто забывается.

Итак, мы имеем следующие виды формул, которые должны содержаться в любой физико-химической теории (рис. 1).

Рассмотрим пример химической аксиоматики. Следует подчеркнуть, что они в одном важном отношении должны отличаться от систем аксиом в чистой математике. В самом деле, в то время как последние *определяют* целые семейства *формальных* объектов или структур, такие, как, например, решетки или топологические пространства, цель наших систем аксиом состоит в *характеристике* (а не определении) *видов* конкретных объектов, а именно физико-химических систем, которые, по предположению, имеют независимое существование. Поэтому, если специалист по математической аксиоматике строит свою сеть аксиом безотносительно к реальному миру, то специалист по физико-химической аксиоматике обязан оставаться в границах земного.

То есть, хотя физико-химические аксиоматики и будут заимствовать все необходимые для них математические идеи, они не могут до конца придерживаться аксиоматического стиля чистой математики, которая сводит аксиоматизацию к определению некоторого сложного предиката, обычно строящегося на множестве теоретических компонент.

Такую аксиоматическую дефиницию можно было бы квалифицировать и как *математическую* теорию, хотя и не очень интересную. Но ее нельзя квалифицировать как *физико-химическую* теорию, потому что ей может удовлетворять любое число объектов, как формальных, так и конкретных. Мы не можем строить физико-химические системы на основе одного лишь воображения, как это делают математики, изобретая те или иные математические пространства. В отличие от гильбертова пространства любая структура строится не из множества теоретических понятий, она не определяется в рамках теории множеств и не конструируется с ее помощью, она строится из атомов, сил взаимодействия и т. д. Самое лучшее, что мы можем сделать, это дать правильное описание некоторой структуры с помощью тщательно разработанных понятий и утверждений. Напротив, целью химической аксиоматики является разъяснение особенностей *химической* теории вообще и главных характеристик частных физических теорий. И для этого она использует формальные инструменты, которые созданы совсем в другом месте — а именно в чистой математике.

Химические процессы превращения веществ отражают качественные и количественные изменения в строении. Они записываются посредством химических формул исходных и полученных веществ и математических знаков (цифр, знака равенства). А составление уравнения химической реакции заключается в нахождении и записи цифровых значений коэффициентов перед форму-

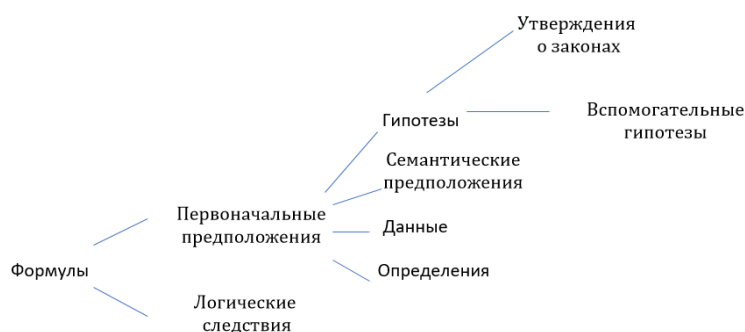
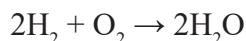


Рис. 1. Виды формул, содержащиеся в любой физико-химической теории

Fig. 1. Types of formulas contained in any physical-chemical theory

лами веществ, участвующих в реакции с тем, чтобы в соответствии с законом сохранения массы число атомов каждого элемента в левой и правой частях химического уравнения было одинаковым. Например, уравнение химической реакции образования воды имеет вид:



Таким образом, использование в химических реакциях закона сохранения массы взаимно однозначно соответствует решению полиномиального уравнения:

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_n = b_0 x^n + b_1 x^{n-1} + \dots + b_n.$$

Достаточный признак равенства 2-ух полиномов — равенство коэффициентов в левых и правых частях при соответствующих степенях аргумента. Где степень полинома определяется количеством элементов, участвующих в реакции. Каждому конкретному элементу соответствует своя степень, начиная с нулевой.

Рассмотрим химическую систему элементов. По определению химическая система — совокупность химических частиц и веществ, между которыми происходят или могут происходить химические реакции с образованием новых веществ — продуктов реакции.

Каждую механическую, химическую систему можно представить в виде системы уравнений, выражающих состояние системы с некоторыми ограничениями. Как правило, состояние и воздействие на систему выражаются в виде дифференциальных уравнений (диффур), так как производные 0-ых, 1-ых и высших порядков способны характеризовать химический или физический процесс, протекающий в системе, а также результаты процесса.

Большую проблему представляет тот фактор, что математические уравнения взаимно однозначно описывают происходящие процессы, если они полностью описывают состояние системы при любых определенных параметрах. Следовательно, система должна быть изолированной от внешних, не учитываемых факторов.

Реально ли сделать систему замкнутой? Ведь химической системы, не имеющей массо- и теплообмена с окружающей средой не существует. Тогда, как учесть теплопередачу с окружающей средой, потери? Необходимо ввести погрешность измерений, зависящих от соответствующих параметров.

Погрешность подобных вычислений складывается из:

$$R_{\text{полная}} = R_{\text{методическая}} + R_{\text{округления}} + R_{\text{неустраняемая}}.$$

Методическая и будет представлять собой однозначность введения нашей системы.

Простейший же случай формализации системы реакций можно представить в виде линейного дифференциального уравнения 1-го порядка:

$$X' = P(t)X + G(t) \text{ с начальным условием } X(t_0) = X_0.$$

Решение поставленной задачи Коши может быть записано так:

$$X(t) = X_0 + Y(t) \int_{t_0}^t Y^{-1}(\tau) G(\tau) d\tau, \text{ где } Y(t_0) = e^{\int P(t) dt}.$$

Однако, разумнее, используя теорию управления, ввести функцию $u(t)$ – вектор управления (воздействия):

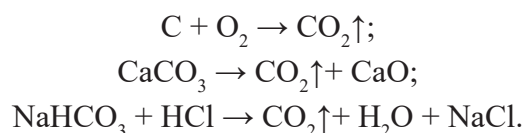
$$\dot{X} = A(t)X + B(t)U + W(t),$$

где $A(t)$ – матрица преобразования (невырожденная); $B(t)$ – матрица параметров управления; $W(t)$ – векторная функция воздействия иных внешних факторов.

Следует отметить, что при рассмотрении этих уравнений необходимо вводить ограничения в соответствии с принципами стехиометрических реакций, то есть вводимые ограничения и будут характеризовать определенные соотношения между количеством вступающих в реакцию исходных веществ и образующихся продуктов.

Рассмотрим закон постоянства состава. Он интересен для нашего рассмотрения, т.к. аналог вычислений, производимых формальным путём, не всегда согласуется с этим законом. Причина – методическая погрешность.

Рассмотрим этот закон подробнее: каждое химически чистое соединение, независимо от условий и способа его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав. Согласно закону постоянства состава соотношения между массами атомов элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны. Например, диоксид углерода CO_2 состоит из одного атома углерода и двух атомов кислорода независимо от метода получения:



Дело в том, что для определения системы химических реакций мы можем формально ввести какую угодно систему, удовлетворяющую абсолютно всем условиям. Но на практике нам необходимо рассматривать такие системы, которые можно было бы однозначно решить (Михайлов М.Д. Химия: учеб. пособие / М.Д. Михайлов, Н.И. Крылов, И.А. Соколов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 263 с.)

В «Теории интегрального анализа и методов вычислений» мы вводим интегральную организацию вычислений для машинных кодов.

Для каждой из реакций мы вводим свою замкнутую систему уравнений и получаем на выходе в результате итерации соответствующие решения.

Пусть $f = \text{CO}_2$ в нашем случае в формальном определении решения. Пусть $\sigma_1 = f_1 - f$; $\sigma_2 = f_2 - f$, соответствующие погрешности в результате работы программы. Рассмотрим $(f_1 - f_2) = (f + \sigma_1) - (f + \sigma_2) = \sigma_1 - \sigma_2$.

Как видно, произошло своеобразное «обнажение» погрешностей. В итоге получен отнюдь не нуль. Мы даже не можем отнести абсолютную погрешность результата к точному результату, то

есть к нулю. А теперь представим, что у нас происходит серия наблюдений химических реакций и в результате мы исследуем, какие же получаются на выходе вещества и с какими количественными характеристиками. Где для каждой реакции существует своя погрешность.

Рассмотрим для простоты одну и ту же реакцию, проводимую n раз.

Пусть I_n – количественная мера одного из элементов продуктов реакции, тогда

$$I_n = \frac{1}{e} \int_0^1 x^n e^x dx, \quad n = 0, 1, \dots, \quad \text{где } I_n > 0 \text{ всегда!}$$

$$I_n \geq I_{n+1}, \text{ т.е. } I_n - \text{убывающая функция } n.$$

Известно, что $I_0 = 1 - e^{-1}$. Теперь выразим I_{n-1} : интегрируем по частям.

Можем получить последовательность $I_1, I_2, \dots$. Уже при n порядка 10-15 появляются неправдоподобные значения I_n , например, отрицательные. Это связано с отрицанием близких величин. Отсюда и формируется большая погрешность.

Итак, при формализации химической теории мы используем различные математические инструменты для описания процессов. Однако математическая формализация, математический анализ служат лишь инструментом, языком описания процессов. В настоящее время химия, физика тесно связаны друг с другом. И обе науки мы рассматриваем как области, в которых эксперименты согласуются с теорией. Теория же целиком и полностью определяется формальными определениями и системами уравнений, характеризующие процессы реакций. Все они выведены в виде математических записей и формулировок.

В простейшем примере мы вводим реагирующие вещества: $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$. Вводим функции взаимодействия. Например, T – вектор температур, P – вектор давлений. В результате действия функций получаем выходящий вектор состояния системы

$$\text{Result} - f(A, T, P, \dots) = MA(T, P, \dots);$$

f может быть и оператором дифференцирования параметров, интегрирования и т.д. Примеры дифференцирования приведены выше.

Особенный интерес представляет уравнение Шредингера, вводимое при изучении строения атома и свойств квантовой энергии. Оно интересно тем, что в одной формуле используются и вероятностные меры, и оператор двойного дифференцирования, и стандартные алгебраические операции. Это уравнение в общем виде выглядит так:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi,$$

где $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U(\vec{r}, t)$ – оператор полной энергии частицы (оператор Гамильтона), $\Psi(\vec{r}, t)$ – волновая функция, $\vec{r}$ – координаты частицы, i – мнимая единица, m_0 – масса частицы, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, $U(\vec{r}, t)$ – внешняя по отношению к частице потенциальная энергия в точке $M(\vec{r})$ в момент времени t .

Это уравнение позволяет найти волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t)$, как функцию координат и времени, определить плотность вероятности нахождения частицы в любой точке пространства в любой момент времени и тем самым полностью описать квантовое состояние частицы, движущейся в силовом поле.

Видно, что можно манипулировать операторами и выбирать подходящие нам. Соответственно будет меняться и погрешность вычисления.

Однако, при использовании математических операторов всегда необходимо помнить, в пространстве с какими свойствами мы работаем. Проблемы могут начаться с первых простейших шагов использования законов коммутативности, дистрибутивности, ассоциативности в алгебраических пространствах (определяя, скажем, закон Генри-Дальтона о сумме парциальных давлений), заканчивая использованием разложений наших функций в бесконечные ряды и выполнением операций над ними.

Первая попытка по математической химии была сделана М.В. Ломоносовым. Его рукопись *Elementa Chimiae Mathematicae* («Элементы математической химии») была найдена после смерти среди его бумаг. Книга была написана в 1741 г. В XIX веке понятие «математическая химия» использовал Э. Дзюбуа-Реймон. В 1984 г. была издана книга, названная «Принципы математической химии». В современной химии термин «математическая химия» был введен в 1970-х годах.

Математическая химия (некоторые ее относят к компьютерной химии) — область исследования, посвященная новым применениям математики к химическим задачам. Основная область интересов-математическое моделирование гипотетически возможных физико-химических и химических явлений и процессов, а также их зависимость от свойств атомов и структуры молекул. Математическая химия допускает построение моделей без привлечения квантовой механики. Критерием истины в математической химии является математическое доказательство, вычислительный эксперимент и сравнение результатов с экспериментальными данными.

Важнейшую роль в математической химии играет математическое моделирование с использованием компьютеров. В связи с этим математическую химию в узком смысле, иногда называют компьютерной химией, которую не следует путать с вычислительной химией (Блинов Л.Н. и др. Химия. Современная классификация. Синописис химии: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 326 с.)

В начале 90-х годов XX столетия была предложена количественная взаимосвязь между стеклообразующей способностью термодинамически стабильного расплава и природой химического взаимодействия его компонентов с учетом ковалентного, ионного, донорно-акцепторного взаимодействий, металлизации химической связи и атомных характеристик химических элементов (главное n , орбитальное l , магнитное m_l квантовые числа и зарядовое число моля атомов z , входящих в данное вещество). Показано, что предложенное соотношение позволяет оценить с большой достоверностью стеклообразующую способность вещества любого состава и химической природы. Приведены примеры расчета областей стеклообразования бинарных, тройных и более сложных стеклообразующих систем. Проведено сравнение с экспериментом и установлена хорошая сходимость рассчитанных и экспериментальных областей стеклообразования. В работах [3, 5], было установлено, что исходя из атомно-структурных характеристик компонентов вещества z , n , l , m_l можно рассчитать теоретическую стеклообразующую способность расплава G_T по формуле:

$$G_T = \frac{\bar{n}\bar{k}}{\bar{z}}, \text{ где}$$

$\bar{k}$ -жесткость электронного каркаса химических связей (ЭКХИС) является функцией электронной структуры свободного атома, определяемой квантовыми числами

По степени отклонения полученных значений G от полуэмпирической зависимости

$$G_{п.з.} = \frac{\sqrt{\bar{z}^2 + AB} - \bar{z}}{A}, \text{ где } A \text{ и } B - \text{постоянные, } A = 30,84 \pm 3,19, B = 9,04 \pm 0,23$$

делалось заключение о возможности получения сплавов в стеклообразном состоянии при самопроизвольном охлаждении расплава. Если отклонение не превышало 10%, то считалось, что данный состав может быть получен в стеклообразном состоянии. В работе [11] приведены результаты расчета и экспериментального определения области стеклообразования в системах Ge–S–Br и Ge–Se–Br, которые хорошо согласуются. В других работах приводятся данные по использованию теоретических расчетов для определения конкретного количества составов стеклообразных и кристаллических неорганических материалов [11–17].

Заключение

- Были определены базовые виды формул, которые должны содержаться в любой физико-химической теории и показано различие между химической и математической аксиоматикой.
- Показано, что любую химическую систему элементов можно представить в виде системы уравнений, выражающих состояние системы с некоторыми ограничениями. Как правило, состояние и воздействие на систему выражаются обычно в виде дифференциальных уравнений.
- Проанализирована количественная взаимосвязь между стеклообразующей способностью термодинамически стабильного расплава и фундаментальными характеристиками атомов элементов: квантовыми числами, зарядами их ядер и приведены конкретные примеры расчета.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Блиннов Л.Н. и др. «Основные понятия, термины и законы химии». СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1999. 133 с.
- [2] Байдаков Л.А., Блиннов Л.Н. О корреляции между атомно-структурными характеристиками расплавов и их способностью к стеклообразованию // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 3. С. 340–345.
- [3] Гутенев М.С. Диэлектрические свойства в структуре стекла. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 292 с.
- [4] Соколов И.А. Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа поверхности. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 392 с.
- [5] Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. Изд. 2-е, перераб. и доп. СПб.: Изд-во Петербургского ун-та, 2005. 655 с.
- [6] Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1985. 134 с.
- [7] Клинков В.А., Семенча А.В., Блиннов Л.Н. Оптические и магнетохимические свойства неклассических стеклообразных материалов. — СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. 124 с.
- [8] Klinkov V.F. Influence of small additions of germanium on the physical properties of chalcogenide glasses based on composition As 30,5 S 44,5 I 25 // Journal of Physics: Conference Series. Iop Publishing, 2021. V. 2103, № 1. C 012152.
- [9] Меньшиков Г.Г. «Интегральный анализ и методы вычислений», СПб, 1998. 185 с.
- [10] Еремин В.В. Математика в химии. М.: МЦНМО, 2011. 64 с.
- [11] Крылов Н.И. Получение и свойства стеклообразных полупроводниковых материалов в системах (Ge–S–Br и Ge–Se–Br). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. СПб, 2010. 18 с.
- [12] Shelby J.E. Introduction to glass science and technology / Royal Society of Chemistry, UK- 2020. ISBN: 978-1-83916-141-4.
- [13] Klinkov V.A. et al. Theoretical and experimental behavior of optical properties of Er 3+ doped fluoroaluminate glasses // Materials Research Bulletin. 2021, V. 141. C. 111352.
- [14] Blinov L.N., Semench A.V. Mass Spectrometry of Chalcogenide Glass and Carbon Nitrides // Glass Physics and Chemistry, 2019. V. 45, № 6. Pp. 428–438.

- [15] **Блинов Л.Н.** Магнетохимия слабомагнитных стеклообразных и кристаллических материалов (обзор) // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43, № 1. С. 3–21.
- [16] **Иванов В.Г. и др.** Квантово-оптические устройства. Физические основы функционирования и принципы построения приемников излучения. — СПб.: ВКА им. А.Ф. Можайского, 2017. 266 с.
- [17] **Филачев А.М., Таубкин И.И., Трищенко М.А.** Фотоприемники в оптико-электронных приборах и системах. — М.: Физматкнига, 2016. 104 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЛИНОВ Лев Николаевич — профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р хим. наук.
E-mail: office@spbstu.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8508-8413>

КРЫЛОВ Николай Иванович — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. хим. наук.
E-mail: nikkrylov49@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1256-1131>

ХВАТОВ Юрий Алексеевич — профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р физ.-мат. наук.
E-mail: chvat@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7918-8207>

REFERENCES

- [1] **L.N. Blinov i dr.**, «Osnovnyye ponyatiya, terminy i zakony khimii». SPb.: Izd-vo SPbGTU, 1999. 133s.
- [2] **L.A. Baydakov, L.N. Blinov**, O korrelyatsii mezhdu atomno- strukturnymi kharakteristikami rasplavov i ikh sposobnostyu k stekloobrazovaniyu // Fiz. i khim. stekla. 1987. T. 13. № 3. S. 340–345.
- [3] **M.S. Gutenev**, Dielektricheskiye svoystva v strukture stekla. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2010.-292s.
- [4] **I.A. Sokolov**, Stekloobraznyye tverdye elektrolity. Struktura i priroda poverkhnosti. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2010. 392 s.
- [5] **D.V. Korolkov, G.A. Skorobogatov**, Teoreticheskaya khimiya. Izd. 2-ye, pererab. i dop. SPb.: Izd-vo Peterburgskogo un-ta, 2005. 655 s.
- [6] **I. Khargittai, M. Khargittai**, Simmetriya glazami khimika. M.: Mir, 1985. 134 s.
- [7] **V.A. Klinkov, A.V. Semench, L.N. Blinov**, Opticheskiye i magnetokhimicheskiye svoystva neklassicheskikh stekloobraznykh materialov. — SPb.: Izd-vo VVM, 2021. 124 s.
- [8] **V.F. Klinkov**, Influence of small additions of germanium on the physical properties of chalcogenide glasses based on composition As_{30,5}S_{44,5}I₂₅ // Journal of Physics: Conference Series. Iop Publishing, 2021. V. 2103, № 1. C 012152.
- [9] **G.G. Menshikov**, «Integralnyy analiz i metody vychisleniy», SPb, 1998. 185 s.
- [10] **V.V. Yerevin**, Matematika v khimii. M.: MTsNMO, 2011. 64 s.
- [11] **N.I. Krylov**, Polucheniye i svoystva stekloobraznykh poluprovodnikovyykh materialov v sistemakh (Ge-S-Br i Ge-Se-Br). Avtoreferat dissertatsii na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk. SPb, 2010. 18 s.
- [12] **J.E. Shelby**, Introduction to glass science and technology /Royal Society of Chemistry, UK- 2020. ISBN: 978-1-83916-141-4.

- [13] **V.A. Klinkov et al.**, Theoretical and experimental behavior of optical properties of Er 3+ doped fluoro-aluminate glasses // Materials Research Belleten. 2021, V. 141. С. 111352.
- [14] **L.N. Blinov, A.V. Semenchа**, Mass Spectrometry of Chalcogenide Glass and Carbon Nitrides // Glass Physics and Chemistry, 2019. V. 45, № 6. Pp. 428–438.
- [15] **L.N. Blinov**, Magnetokhimiya slabomagnitnykh stekloobraznykh i kristallicheskikh materialov (obzor) // Fiz. i khim. stekla. 2017. T. 43, № 1. S. 3–21.
- [16] **V.G. Ivanov i dr.**, Kvantovo-opticheskiye ustroystva. Fizicheskiye osnovy funktsionirovaniya i printsipy postroyeniya priyemnikov izlucheniya. — SPb.: VKA im. A. F. Mozhayskogo, 2017. 266 s.
- [17] **A.M. Filachev, I.I. Taubkin, M.A. Trishchenkov**, Fotopriyemniki v optiko-elektronnykh priborakh i sistemakh. — M.: Fizmatkniga, 2016. 104 s.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Lev N. BLINOV — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: office@spbstu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8508-8413>

Nikolay I. KRYLOV — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: nikkrylov49@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1256-1131>

Yurij A. KHVATOV — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: chvat@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7918-8207>

Поступила: 24.05.2021; Одобрена: 14.06.2022; Принята: 14.06.2022.

Submitted: 24.05.2021; Approved: 14.06.2022; Accepted: 14.06.2022.

Научная статья

УДК 620.179.12 : 624.071.322

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28203>



*Я.С. Ватулин¹, А.С. Ватаев¹, В.М. Великанов²,
К.К. Ким¹, М.В. Сочава³ ✉, М.Н. Козлов¹*

¹ Петербургский государственный университет путей сообщения
Императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия;

² ФГУП Петербургский Метрополитен,
Санкт-Петербург, Россия;

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ mvsochava@gmail.com

АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЗАКЛАДНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ СООРУЖЕНИЙ МЕТРОПОЛИТЕНА СРЕДСТВАМИ КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Аннотация. Представлена конечно-элементная математическая модель, описывающая штатное и дефектные состояния металлоконструкции узла подвеса на базе Т-образных закладных конструкций обделки тоннеля, располагающегося в помещениях метрополитена, в динамических режимах нагружения. Рассмотрены случаи: бездефектного состояния конструкции, разрушение закрепления Т-образной закладной; полная коррозия шпилек; частичная коррозия правой части верхней шпильки. Выполнена апробация математической модели на основе результатов эксперимента. Показано, что математическое моделирование с помощью метода конечных элементов позволяет установить расположение характерных точек металлоконструкции, в которых следует измерять виброускорения для получения объективных данных о ее состоянии. С помощью разработанной математической модели показано, что для однозначного определения дефектного состояния металлоконструкции и определения типа дефекта необходимо и достаточно применение в комплексе спектрального анализа, вейвлет-преобразования анализа и анализа годографа вектора ускорения. Представлены результаты экспериментального и численного исследований.

Ключевые слова: математическое моделирование, метод конечных элементов, закладные металлоконструкции, вейвлет-преобразование, вибродиагностика.

Для цитирования:

Ватулин Я.С., Ватаев А.С., Великанов В.М. и др. Анализ технического состояния закладных металлических конструкций сооружений метрополитена средствами конечно-элементного моделирования // Материаловедение. Энергетика. 2022. Т. 28, № 2. С. 29–42.
DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28203>



*Ya.S. Vatulin¹, A.S. Vataev¹, V.M. Velikanov²,
K.K. Kim¹, M.V. Sochava³ ✉, M.N. Kozlov¹*

¹ Petersburg State Transport University, St. Petersburg, Russia;

² St. Petersburg State Unitary Enterprise "St.Petersburg Metro",
St. Petersburg, Russia;

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ mvschava@gmail.com

ANALYSIS OF THE TECHNICAL CONDITION OF EMBEDDED METAL CONSTRUCTIONS OF METRO STRUCTURES WITH THE HELP OF FINITE ELEMENT MODELING

Abstract. The paper presents a finite element mathematical model (FEM). This model describes operating and faulty states of the metal suspension on the basis of T-shaped embedded details of the tunnel lining located in the subway premises at the dynamic loading conditions. We considered the defect-free state of the metal details, the case of the destruction of the fixing T-shaped mortgage, the case of the complete corrosion of studs, the case of the partial corrosion of the right part of the upper stud. The mathematical model was verified using the experimental results. It is shown that FEM modeling makes it possible to establish the location of the characteristic points of a metal suspension, in which vibration accelerations should be measured to obtain objective data on its state. Using the developed mathematical model, we showed that to unambiguously determine the defective state of the metal details and determine the type of defect, it is necessary and sufficient to use a combination of spectral analysis, wavelet transform analysis and analysis of the acceleration vector hodograph. The results of experimental and numerical researches are presented.

Keywords: mathematical modeling, finite element method, embedded metal details, wavelet transform, vibration diagnostics.

Citation:

Ya.S. Vatulin, A.S. Vataev, V.M. Velikanov and etc., Analysis of the technical condition of embedded metal constructions of metro structures with the help of finite element modeling, Materials Science. Power Engineering, 28 (02) (2022) 29–42, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28203>

Введение. Подвесные опорные элементы на базе Т-образных закладных конструкций обделки тоннеля, расположенные в помещениях метрополитена различного назначения, являются наиболее ответственными и высоконагруженными узлами, от которых в существенной степени зависит безопасность погрузочно-разгрузочных работ. Основным несущим элементом конструкции является радиусный фрагмент Т-образной накладке центрального закладного элемента, расположенный с внешней стороны тоннеля (рис. 1) Часть нагрузки также несут вертикальная стенка подвеса РТ01.03.001, замоноличенная в зазоре между тубингами, а также болтовые соединения, установленные в отверстия тубингов. Видимая часть конструкции представлена на рис. 1б.

Наличие сварного соединения между накладкой и вертикальным листом, а также расположение значительной части конструкции в области с повышенной коррозионной активностью, наличие нештатных и нерасчетных сочетаний нагрузок [1–5] делает актуальным применение методов неразрушающего контроля с целью оценки текущего состояния, остаточного ресурса, скорости и особенностей деградации прочностных свойств материала указанных конструкций в зонах, недоступных для визуального осмотра и обслуживания.

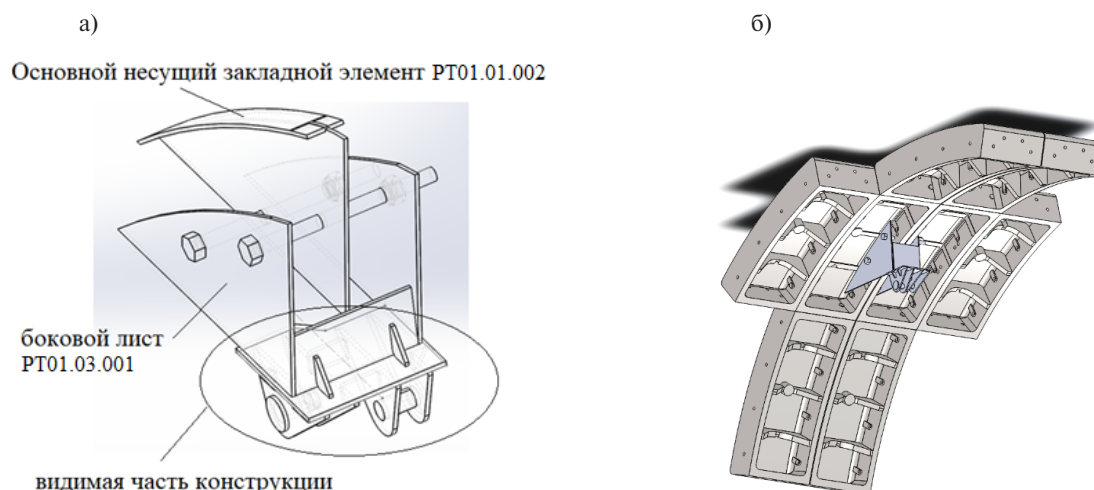


Рис. 1. а) Устройство подвесного опорного элемента;
 б) 3D модель фрагмента обделки тоннеля с установленным подвесом

Fig. 1. а) The device of the suspended support element;
 б) 3D model of a fragment of the tunnel lining with an installed suspension

Задача определения технического состояния с помощью способов неразрушающего контроля не является новой. В настоящее время накоплен достаточный опыт оценки состояния монолитных частей металлоконструкций [1, 3–5, 7–9], в том числе с помощью акустико-эмиссионных методов [2, 6, 1–6], поскольку они обладают высокой степенью проникновения в элементы конструкции, и имеют высокую информативность условий прохождения акустических волн [4–6]. Указанные методы основаны на регистрации упругих механических колебаний (акустических волн) при тестовом воздействии.

Следует отметить, что наиболее важными с точки зрения прочности, характеристиками процесса распространения акустических волн в конструкции, учитывающей свойства материала, являются фазовые параметры распространения волн, а именно временные зависимости проекций вектора виброускорения на три ортогональные оси, полученные в характерных точках исследуемой металлоконструкции [3, 7]. Фазочувствительность применяемых в настоящее время векторных 3D-преобразователей и инвариантность пространственного расположения измерительных осей относительно конкретной измерительной точки [7] позволяет исследовать анизотропию прочности конструкции путем построения «вибропортрета» объекта как совокупности параметров образа волнового поля механических колебаний измеряемой точки объекта: частоты, амплитуды и фазы распространяющихся колебаний.

Ввиду сложной многоступенчатой связи рабочей площадки с основным несущим элементом посредством нескольких промежуточных элементов, а также по причине высокой чувствительности метода к расположению точки измерения, целесообразно сочетать экспериментальные методы определения технического состояния с расчетными методами, в том числе на основе метода конечных элементов¹ [10–12].

Имитационное моделирование позволяет найти характерные точки металлоконструкции, в которых полученные экспериментально значения виброускорений однозначно определяют состояние металлоконструкции; оптимизировать процедуру эксперимента путем рационального выбора зон введения импульса в конструкцию и сканирования данных с учетом возможности их доступности, выполнить расчет состояния металлоконструкции и моделировать дефекты в зонах,

¹ Алямовский, А.А. COSMOSWorks. Основы расчета конструкций на прочность в среде SolidWorks [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.А. Алямовский. – М.: ДМК Пресс, 2010. – 783 с. Режим доступа <http://e/lanbook.com/book/1318>

недоступных для непосредственного измерения. Определение временных зависимостей проекций вектора виброускорений и деформаций в конструкции требует постановки и решения задачи моделирования металлоконструкции в нестационарной постановке [10–12]. Решение задачи в подобной постановке применительно к сооружениям метрополитена в настоящее время отсутствует.

Методы решения задачи численного моделирования процесса распространения прямоугольного импульса по металлоконструкции узла подвеса

Моделирование процесса распространения прямоугольного импульса по исследуемой металлоконструкции выполнено в трехмерной постановке с помощью программного комплекса Comsol Multyphysisc 5.5 [10].

При моделировании приняты следующие допущения и упрощения:

1. Материалы бойка и подвеса (конструкционная сталь) является однородными и изотропными, остаточные деформации отсутствуют.
2. Движение бойка ударника реализует упругий центральный удар, при этом локальные пластические деформации материала металлоконструкции и бойка пренебрежимо малы [8, 10–12].
3. Влияние сил гравитации на процесс соударения и распространения энергии по конструкции пренебрежимо мало.
4. При рассмотрении граничных условий заземления с возможностью перемещения в направлении, перпендикулярном нормали к поверхности, силы вязкого трения считаются пренебрежимо малыми.
5. Влияние обделки тоннеля в части диссипации энергии соударения пренебрежимо мало.

На Т-образной закладной применено граничное условие Fixed Constraint [10], что соответствует жесткому заземлению элемента. Ребра жесткости, непосредственно контактирующие с тубингами, могут перемещаться только в направлении перпендикулярном нормали к поверхности торца тубинга (т.е. в вертикальной плоскости), что описывается с помощью граничного условия Roller [10]. Болты, удерживающие кронштейн в проектном положении, могут перемещаться только вдоль продольной оси. В начальный момент времени кронштейн неподвижен и не деформирован.

В процессе исследования выполнена серия расчетов и рассмотрены следующие состояния конструкции: бездефектное состояние, разрушение закрепления Т-образной закладной; полная коррозия шпилек; частичная коррозия правой части верхней шпильки. Для моделирования разрушения Т-образной закладной не используется граничное условие Fixed Constraint [10], что позволяет центральному листу металлоконструкции перемещаться в вертикальной плоскости. При моделировании же коррозии шпилек и их участков не используются граничные условия Roller на дефектных поверхностях, что позволяет шпилькам совершать сложное трехмерные колебания. Остальные граничные и начальные условия остаются неизменными.

Разбиение расчетной области во всех расчетных случаях выполнено тетраэдрическими элементами. Расчеты выполнены в нестационарной постановке. Диапазон значений времени от 0 до 0,12 секунд с шагом сохранения решения 0,5 миллисекунд.

Результаты и обсуждение

Расчет виброускорений и деформаций для случая отсутствия дефектов был выполнен с целью верификации модели, а также определения характерных точек, однозначно определяющих текущее состояние металлоконструкции. В качестве примера на рис. 2 представлены результаты расчета проекций вектора виброускорения на оси X, Y и Z при $t = 0.005$ с.

Результаты расчета деформаций представлены на рис. 3.

Анализ полученных результатов позволил выявить характерные точки металлоконструкции, в которых определяются значения виброускорений для дальнейшей оценки ее состояния. Уста-

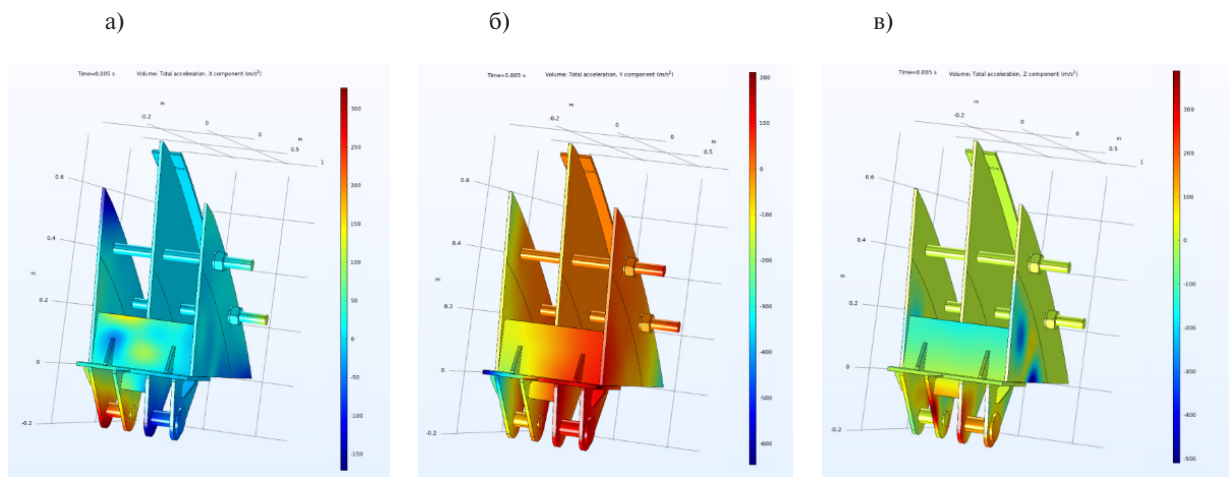


Рис. 2. Результаты расчета составляющих вектора виброускорения при $t = 0.005$ с:
а – проекция на ось X; б – проекция на ось Y; в – проекция на ось Z

Fig. 2. The results of calculating the components of the vibration acceleration vector at $t = 0.005$ s:
a – projection on the X axis; b – projection on the Y axis; c – projection on the Z axis

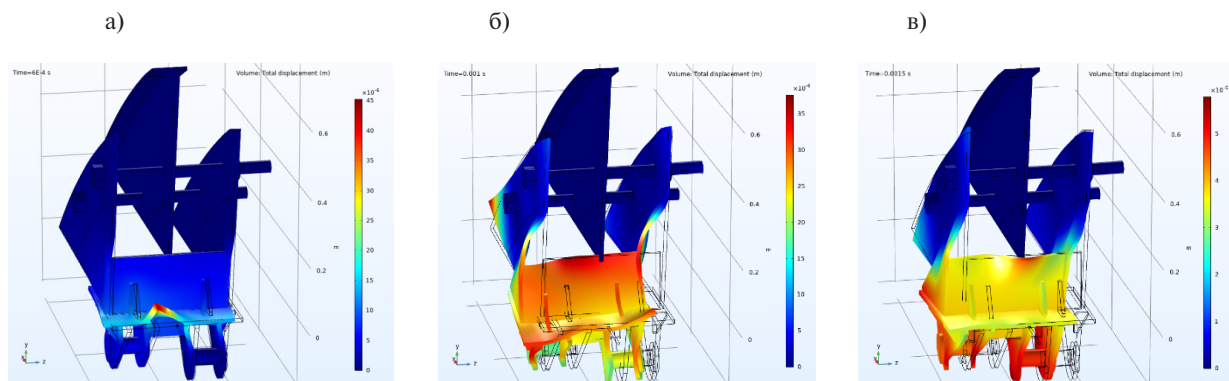


Рис. 3. Результаты расчета деформированных состояний металлоконструкции при отсутствии дефекта: а – при $t = 0,6$ мс; б – при $t = 1$ мс; в – при $t = 1,5$ мс

Fig. 3. Results of calculations of deformed states of metal structures in the absence of a defect:
a – at $t = 0.6$ ms; b – at $t = 1$ ms; c – at $t = 1.5$ ms

новлено, что для получения объективных данных о состоянии металлоконструкции достаточно получить значения виброускорений в трех точках, а именно: вертикальный торец левого листа, вертикальный торец центрального листа и вертикальный торец правого листа.

Разработанная конечно-элементная модель подвеса, была верифицирована с использованием результатов натурного эксперимента с применением трехкомпонентного пьезоэлектрического виброакселерометра. Внешний вид примененного измерительного комплекса показан на рис. 4.

Критериями адекватности моделирования является когерентность значений проекций вектора ускорения на оси X, Y и Z, полученных экспериментально с помощью трехкомпонентных датчиков ускорения [10, 13–14] и расчетным путем для случая отсутствия дефектов.

Анализ результатов натурного эксперимента показал, что после удара металлоконструкция начинает совершать сложные затухающие колебания в трех плоскостях, причем наибольшим деформациям подвержены боковые листы, а также вертикальный торцевой лист. В процессе же численного моделирования штатного состояния металлоконструкции, установлено, что узел подвеса

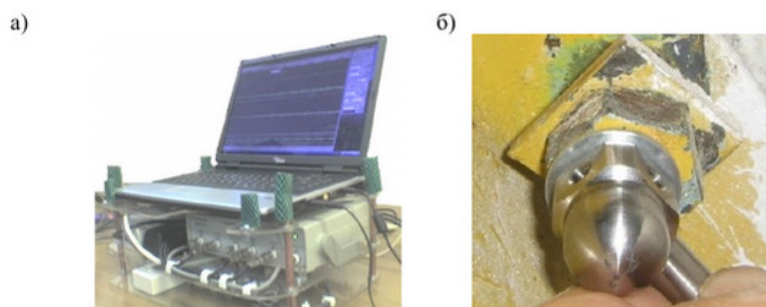


Рис. 4. Мобильный виброизмерительный комплекс (а) и трехкомпонентный пьезоэлектрический виброакселерометр (б)

Fig. 4. Mobile vibration measuring complex (a) and three-component piezoelectric vibration accelerometer (b)

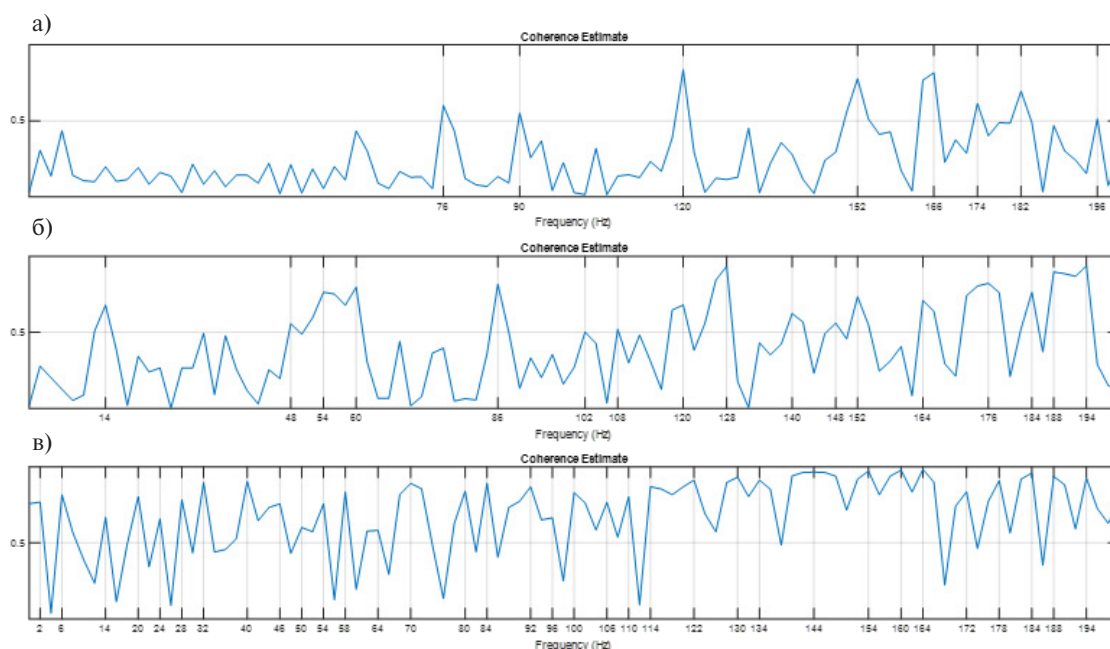


Рис. 5. Результаты теста на когерентность значений проекций вектора виброускорения на оси X (а), Y (б), Z (в), полученных при штатном закреплении металлоконструкции экспериментальным и расчетным путем

Fig. 5. The results of the test for the coherence of the values of the projections of the vibration acceleration vector on the X (a), Y (b), Z (c) axes obtained during the standard fixing of the metal structure by experimental and calculated methods

(совместно со шпильками) совершает колебания преимущественно вдоль оси Z. При этом боковые листы конструкции совершают дополнительные колебания и в горизонтальном направлении оси X, что связано с различной пространственной податливостью объекта вследствие несимметричной формы конструкции в целом.

Адекватность разработанной расчетной модели подтверждена высоким процентом когерентности экспериментальных и расчетных значений проекций вектора виброускорения (рис. 5).

Результаты расчета деформаций при наличии дефектов представлены на рис. 6–8.

Выполненный анализ спектральной плотности мощности сигнала в характерных точках по времени, позволил выявить особенности диссипации энергии в элементах конструкции при воздействии кратковременного высокоинтенсивного импульса. При этом изображения сонограмм

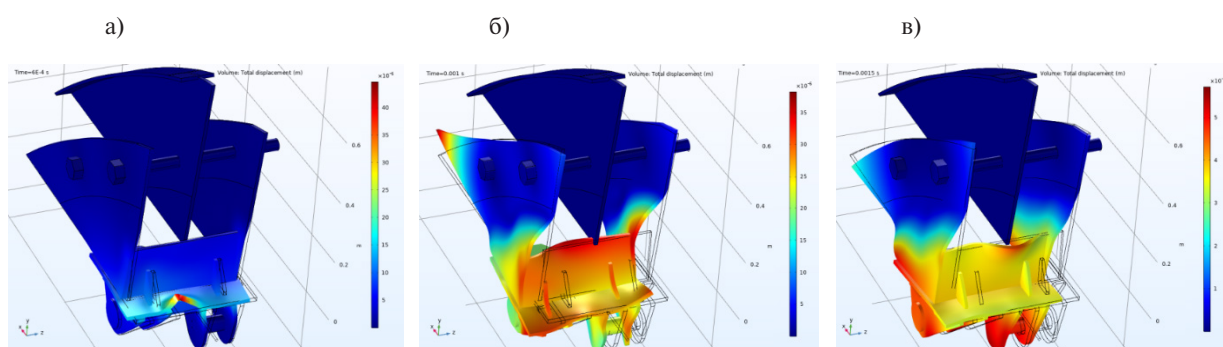


Рис. 6. Результаты расчета деформированных состояний металлоконструкции при разрушении закрепления Т-образной закладной (а – $t = 0,6$ мс; б – $t = 1$ мс; в – $t = 1,5$ мс)

Fig. 6. Results of calculation of deformed states of a metal structure at destruction of fixing of a T-shaped mortage (a – $t = 0.6$ ms; б – $t = 1$ ms; в – $t = 1.5$ ms)

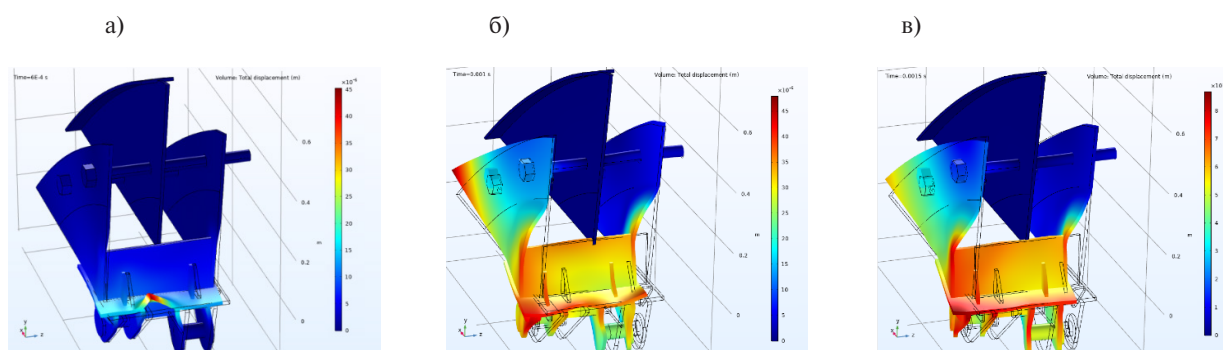


Рис. 7. Результаты расчета деформированных состояний металлоконструкции при полной коррозии шпилек (а – $t = 0,6$ мс; б – $t = 1$ мс; в – $t = 1,5$ мс)

Fig. 7. Results of calculation of deformed states of metal structures with complete corrosion of studs (a – $t = 0.6$ ms; б – $t = 1$ ms; в – $t = 1.5$ ms)

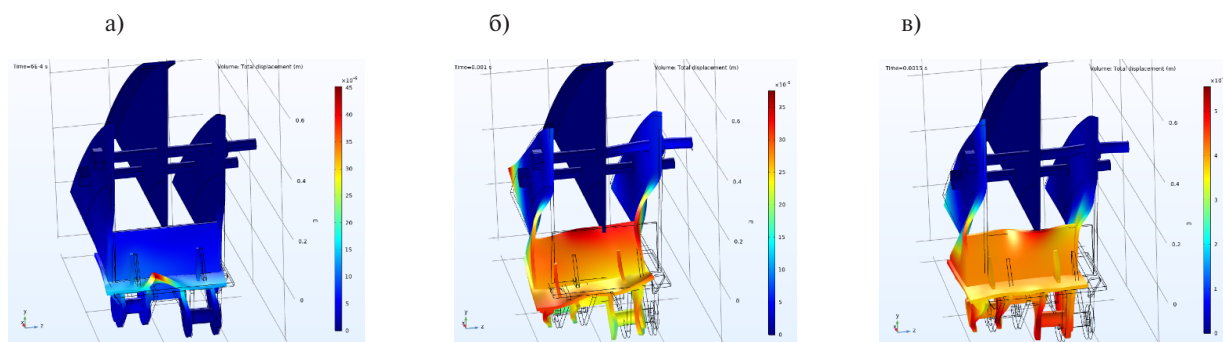


Рис. 8. Результаты расчета деформированных состояний металлоконструкции при коррозии правой части верхней шпильки (а – $t = 0,6$ мс; б – $t = 1$ мс; в – $t = 1,5$ мс)

Fig. 8. Results of calculation of the deformed states of the metal structure during corrosion of the right part of the upper stud (a – $t = 0.6$ ms; б – $t = 1$ ms; в – $t = 1.5$ ms)

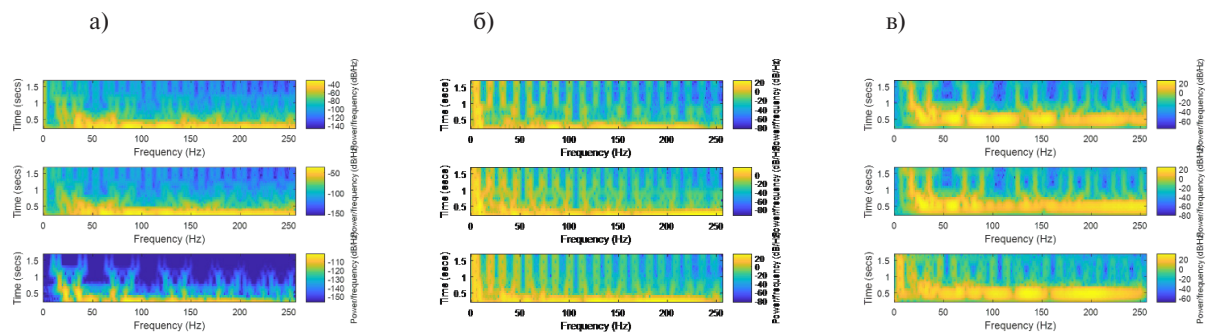


Рис. 9. Результаты спектрального анализа колебательного процесса при наличии дефектов:
а – разрушение закрепления Т-образной закладной;
б – полная коррозия шпилек; в – коррозия правой части верхней шпильки
Fig. 9. The results of the spectral analysis of the oscillatory process in the presence of defects:
а – destruction of the fastening of the T-shaped mortgage;
б – complete corrosion of the studs; в – corrosion of the right part of the upper stud

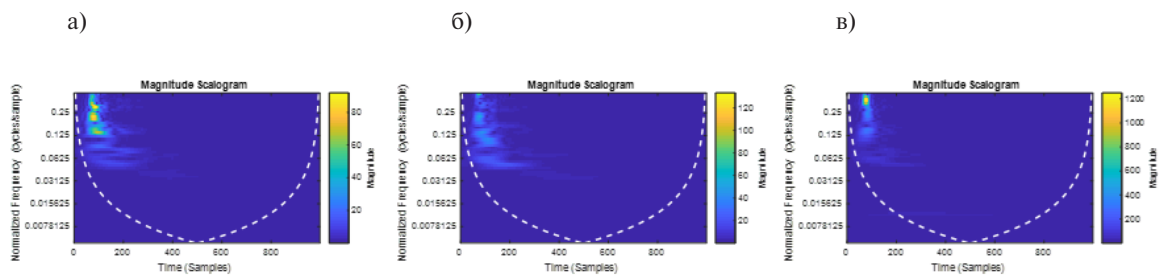


Рис. 10. Скалограммы вейвлет-преобразования для случая разрушения закрепления Т-образной закладной; а - для отведения X, б –для отведения Y; в –для отведения Z
Fig. 10. Wavet transform scalograms for the case of destruction of the T-shaped mortgage attachment; а - for X, б –for Y; в –for Z

мощности сигнала имеют четко структурированный вид циклически повторяющихся последовательностей энергетических флуктуаций различной интенсивности (см. рис. 9).

Временная динамика диссипации энергии в сопряженных элементах конструкции в исправном и дефектных состояниях оценивалась с применением базисного вейвлета типа 'bump' (удар) [13–16]. Составляющие компоненты масштабных коэффициентов анализируемого колебательного процесса представлены на вейвлет-скалограммах «масштабный фактор – время». В качестве примера на рис. 10 приведены скалограммы для случая дефекта в виде разрушения закрепления Т-образной закладной.

В результате анализа скалограмм вейвлет-анализа выявлено, что для дефекта Т-образной закладной характерно значительное снижение значений экстремумов спектра в области высоких частот. Конусная структура импульса имеет уширение и пролонгацию гребней энергетических возбуждений в направлении больших масштабов, сопровождающуюся снижением интенсивности. При *полной коррозии шпилек* экстремумы спектра на скалограммах наблюдаются в области высоких частот, с постепенным снижением интенсивности в направлении больших масштабов. При этом по сравнению с исправным состоянием значения экстремумов снижаются до 50%, что может служить характерным признаком указанного дефекта. При коррозии правой части верхней шпильки в конструкции возникают значительные энергетические колебания, отображающиеся на скалограммах, но большей мощности. Вид их аналогичен дефекту «Т»-образной закладной.

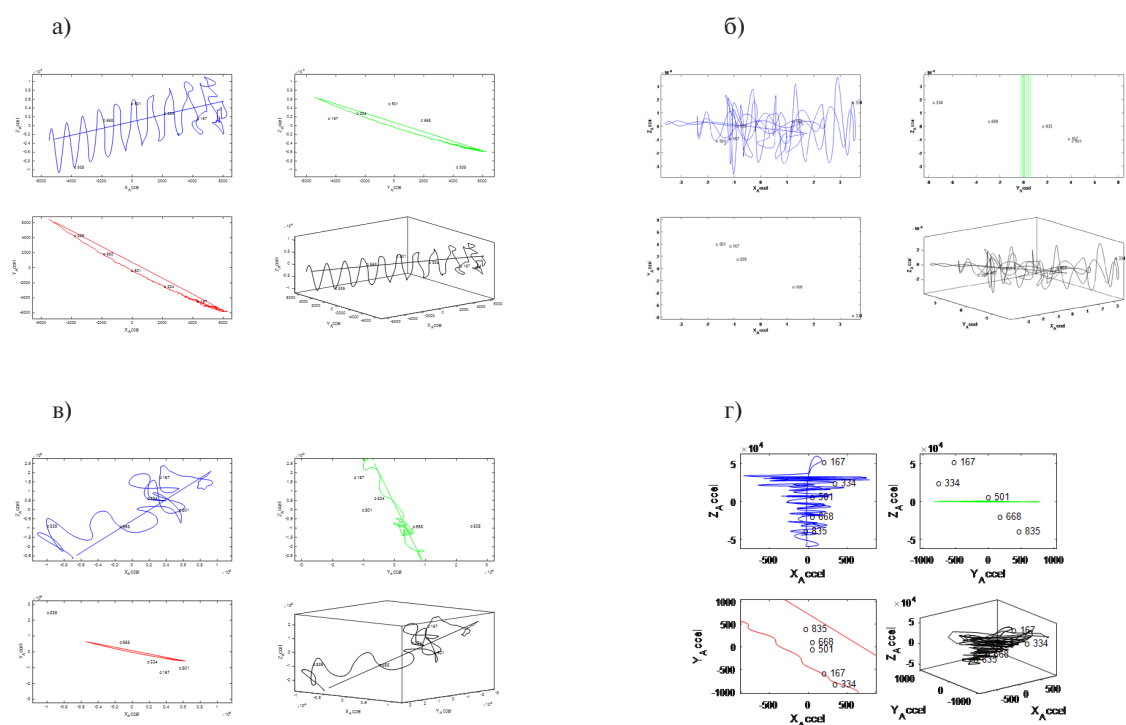


Рис. 11. Результаты расчета годографа вектора ускорения, полученные для характерной точки, расположенной на вертикальном торце левого листа: а – в исправном состоянии, б – при разрушение закрепления Т-образной закладной; в – при полной коррозии шпилек; г – при разрушении участка шпильки

Fig. 11. The results of the calculation of the acceleration vector hodograph obtained for a characteristic point located on the vertical end of the left sheet. а – in good condition, б – with the destruction of the fastening of the T-shaped mortgage; в – with complete corrosion of the studs; г – with the destruction of the hairpin secti

Для исправного и всех дефектных состояний были рассчитаны максимальные значения амплитуд коэффициентов вейвлет-преобразования по отведениям X, Y, Z. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные значения амплитуд коэффициентов вейвлет-преобразования

Table 1

Calculated values of the amplitudes of the wavelet transform coefficients

Состояние конструкции	Отведение X	Отведение Y	Отведение Z
Исправное	90	110	1200
Разрушение закрепления Т-образной закладной	10	10	10
Полная коррозия шпилек	130	200	600
Коррозия правой части верхней шпильки	130	200	600

Видно, что значения коэффициентов значительно отличаются в случаях исправных и дефектных состояний, особенно для случая разрушения закрепления Т-образного закладного элемента. Вместе с тем, определение типа дефектного состояния объекта с помощью вейвлет-преобразования затруднено и требует рассмотрения дополнительного критерия, определяющего состояние конструкции. В качестве такого дополнительного критерия в настоящей работе предложено

использовать годографы вектора ускорения, позволяющие визуализировать пространственные перемещения объекта в характерных точках металлоконструкции. В качестве примера на рис. 11 показаны годографы вектора ускорения для характерной точки, расположенной на вертикальном торце левого листа.

На основе анализа расчета годографов вектора ускорения сформулированы диагностические признаки рассмотренных выше дефектов. Так, признаками повреждения Т-образной закладной является потеря повторяемости структуры вида кривой годографа с ориентацией линии тренда параллельно оси ОХ. Диагностическими признаками коррозии шпилек является плавная смена направления линии годографа, потеря повторяемости структуры кривой с ориентацией линии тренда параллельно оси ОХ. Для коррозии правой части верхней шпильки характерна резкая смена направления линии годографа, потеря повторяемости структуры кривой с ориентацией линии тренда параллельно оси ОZ.

Выводы

1. Разработана и экспериментально апробирована конечно-элементная математическая модель, описывающая штатное и дефектные состояния металлоконструкции узла подвеса в динамических режимах нагружения.
2. Показано, что для оценки состояния металлоконструкции необходимо и достаточно получения временных зависимостей виброускорений в трех точках металлоконструкции: торцевых плоскостей вертикальных боковых и горизонтального листов.
3. На основе проведенного с использованием разработанной модели численного эксперимента для случаев исправного и дефектных состояний металлоконструкции показано, что для однозначного определения дефектного состояния металлоконструкции и определения типа дефекта необходимо и достаточно применение в комплексе спектрального анализа, вейвлет-преобразования анализа и анализа годографа вектора ускорения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Егания Г.В.** Пассивная вибродиагностика мостовых сооружений // Наука и техника в дорожной отрасли: Материалы конференции, Москва, 18 марта 2021 года. — Москва: Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 2021. С. 52–54.
- [2] **Коробов А.И., Изосимова М.Ю., Одина М.И.** Диагностика металлических пластин с остаточными напряжениями и дефектами методами нелинейной лазерной сканирующей виброметрии // Акустический журнал. 2015. Т. 61. № 3. С. 317.
- [3] **Кобяков И.Б., Малютин Д.В., Сперанский А.А.** Векторная виброметрия — технология XXI века // Датчики и системы. 2006. № 1. С. 2–8.
- [4] **Дубов А.А., Демин Е.А., Миляев А.И., Стеклов О.А.** Контроль за напряженно-деформированным состоянием газопроводов с использованием различных методов // Безопасность труда в промышленности. 2002. № 2. С. 9–13.
- [5] **Малютин Д.В., Кобяков И.Б., Сперанский А.А.** Векторная виброметрия — инструмент техногенной безопасности // Нефтегазопромысловый инж.-нг. 2005. № 3. С. 10–15.
- [6] **Мормуль Р.В., Павлов Д.А., Сальников А.Ф.** Вибродиагностика и структурный анализ исследования нелинейных динамических процессов роторных турбомашин с магнитным подвесом // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. 2019. Т. 1. С. 96–99.
- [7] Патент № 2229136 С1 Российская Федерация, МПК G01P 15/09, G01P 15/18. Трехкомпонентный пьезоэлектрический виброакселерометр с одним чувствительным элементом : № 2002132201/28 : заявл. 29.11.2002 : опубл. 20.05.2004 / И.Б. Кобяков.

- [8] **Пановко Я.Г.** Основы прикладной теории колебаний и удара: изд. 3-е, доп. и переработ. Л.: Машиностроение (Ленингр. отд-ние), 1976. 320 с.
- [9] **Подувальцев В.В., Хлыстунов М.С., Могилюк Ж.Г.** Проблемы безопасности и нормативное обеспечение контроля векторных динамических параметров объектов техносферы // Безопасность в техносфере. 2013. Т. 2. № 6. С. 33–37.
- [10] COMSOL Multiphysics v 5.5 Reference manual. [Эл. ресурс] https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf дата обращения 30.05.2020 г. Comsol Inc., 2019. — 1742 с.
- [11] **Петров К.В., Башарова А.Ф., Пушина Г.Л., Недзвецкая Е.В.** Моделирование распространения акустических волн в цилиндрических объектах с дефектами в COMSOL Multiphysics // Приборостроение в XXI веке. 2016. Интеграция науки, образования и производства: Сборник материалов XII Международной научно-технической конференции, Ижевск, 23–25 ноября 2016 года. — Ижевск: Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, 2017. С. 284–291.
- [12] **Молюканов Б.М., Драчев К.А., Римлянд В.И.** Конечно-элементное моделирование распространения ультразвука в COMSOL Multiphysics // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: Материалы XVI региональной научной конференции, Хабаровск, 01–04 сентября 2018 года / Под редакцией А.И. Мазура. — Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2018. — С. 137–140.
- [13] **Смоленцев Н.К.** Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в MATLAB: Издание 5-е, дополненное и переработанное. Москва : Общество с ограниченной ответственностью "ДМК пресс. Электронные книги", 2019. 560 с.
- [14] **Субботин С.В., Большаков Д.Ю.** Выбор вида вейвлет — функции в дискретном вейвлет — преобразовании при фильтрации сложного сигнала на фоне белого шума // Радиопромышленность. 2006. № 1. С. 93–100.
- [15] **Закиричная М.М., Корнишин Д.В., Камалов Ф.Ф.** Вейвлет-анализ и определение фрактальной размерности вейвлет-преобразования вибросигналов // Остаточный ресурс нефтезаводского оборудования: Материалы Международной научно-технической конференции, Уфа, 25–26 апреля 2014 года. — Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2014. — С. 19–20.
- [16] **Mallat S.** A theory for multiresolutional signal decomposition: the wavelet representation. IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1989, N7, p. 674–693.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВАТУЛИН Ян Семенович — доцент, *Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I*, канд. техн. наук.

E-mail: yan-roos@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-0399>

БАТАЕВ Андрей Сергеевич — доцент, *Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I*, канд. техн. наук.

E-mail: avataev@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9285-709X>

ВЕЛИКАНОВ Владимир Михайлович — начальник отдела, *ФГУП Петербургский Метрополитен*, без степени.

E-mail: velikanov@metro.spb.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1561-6479>

КИМ Константин Константинович — заведующий кафедрой, профессор, *Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, д-р техн. наук.*

E-mail: kimkk@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7282-4429>

СОЧАВА Марианна Валерьевна — доцент, *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.*

E-mail: mvsochava@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6871-2774>

КОЗЛОВ Максим Николаевич — старший преподаватель, *Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, без степени.*

E-mail: maxx511@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1350-8714>

REFERENCES

- [1] **G.V. Yeganyan**, Passivnaya vibrodiagnostika mostovykh sooruzheniy [Passive vibration diagnostics of bridge structures] // *Nauka i tekhnika v dorozhnoy otrasli : Materialy konferentsii*, Moskva, 18 marta 2021 goda. — Moskva: Moskovskiy avtomobilno-dorozhnyy gosudarstvennyy tekhnicheskyy universitet (MADI), 2021. S. 52–54.
- [2] **A.I. Korobov, M.Yu. Izosimova, M.I. Odina**, Diagnostika metallicheskih platin s ostatochnymi napryazheniyami i defektami metodami nelineynoy lazernoy skaniruyushchey vibrometrii [Diagnostics of metal plates with residual stresses and defects by methods of nonlinear laser scanning vibrometry] // *Akusticheskyy zhurnal*. 2015. T. 61. № 3. S. 317.
- [3] **I.B. Kobyakov, D.V. Malyutin, A.A. Speranskiy**, Vektornaya vibrometriya — tekhnologiya XXI veka [Vector vibrometry — technology of the XXI century] // *Datchiki i sistemy*. 2006. № 1. S. 2–8.
- [4] **A.A. Dubov, Ye.A. Demin, A.I. Milyayev, O.A. Steklov**, Kontrol za napryazhenno-deformirovannym sostoyaniyem gazoprovodov s ispolzovaniyem razlichnykh metodov [Monitoring of the stress-strain state of gas pipelines using various methods] // *Bezopasnost truda v promyshlennosti*. 2002. № 2. S. 9–13.
- [5] **D.V. Malyutin, I.B. Kobyakov, A.A. Speranskiy**, Vektornaya vibrometriya — instrument tekhnogennoy bezopasnosti [Vector vibrometry — a tool of technogenic safety] // *Neftegazopromyslovyy inzh-ng*. 2005. № 3. S. 10–15.
- [6] **R.V. Mormul, D.A. Pavlov, A.F. Salnikov**, Vibrodiagnostika i strukturnyy analiz issledovaniya nelineynykh dinamicheskikh protsessov rotnykh turbomashin s magnitnym podvesom [Vibration diagnostics and structural analysis studies of nonlinear dynamic processes of rotary turbomachines with magnetic suspension] // *Aerokosmicheskaya tekhnika, vysokiye tekhnologii i innovatsii*. 2019. T. 1. S. 96–99.
- [7] Patent № 2229136 C1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK G01P 15/09, G01P 15/18. Trekhkomponentnyy pyezoelektricheskyy vibroakselerometr s odnim chuvstvitelnym elementom [Three-component piezo-electric vibration accelerometer with single sensitive element] : № 2002132201/28 : zayavl. 29.11.2002 : opubl. 20.05.2004 / I. B. Kobyakov
- [8] Ya.G. Panovko, Osnovy prikladnoy teorii kolebaniy i udara [Fundamentals of the applied theory of vibrations and impact]: izd. 3-ye, dop. i pererabot. L.: Mashinostroyeniye (Leningr. otd-niye), 1976. 320 s.
- [9] **V.V. Poduval'tsev, M.S. Khlystunov, Zh.G. Mogilyuk**, Problemy bezopasnosti i normativnoye obespecheniye kontrolya vektornykh dinamicheskikh parametrov ob'yektov tekhnosfery [Safety problems and regulatory support for the control of vector dynamic parameters of technosphere objects] // *Bezopasnost v tekhnosfere*. 2013. T. 2. № 6. S. 33–37.

- [10] COMSOL Multiphysics v 5.5 Reference manual. [El. resurs] https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf data obrashcheniya 30.05.2020 g. Comsol Inc., 2019. — 1742 c.
- [11] **K.V. Petrov, A.F. Basharova, G.L. Pushina, Ye.V. Nedzvetskaya**, Modelirovaniye rasprostraneniya akusticheskikh voln v tsilindricheskikh ob'yektakh s defektami v COMSOL Multiphysics [Modeling of acoustic wave propagation in cylindrical objects with defects in COMSOL Multiphysics] // *Priborostroyeniye v XXI veke*. 2016. Integratsiya nauki, obrazovaniya i proizvodstva : Sbornik materialov XII Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii, Izhevsk, 23–25 noyabrya 2016 goda. — Izhevsk: Izhevskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiiy universitet im. M.T. Kalashnikova, 2017. S. 284–291.
- [12] **B.M. Molokanov, K.A. Drachev, V.I. Rimlyand**, Konechno-elementnoye modelirovaniye rasprostraneniya ultrazvuka v COMSOL Multiphysics [Finite element modeling of ultrasound propagation in COMSOL Multiphysics] // *Fizika: fundamentalnyye i prikladnyye issledovaniya, obrazovaniye: Materialy XVI regionalnoy nauchnoy konferentsii*, Khabarovsk, 01–04 sentyabrya 2018 goda / Pod redaktsiyey A.I. Mazura. — Khabarovsk: Tikhookeanskiy gosudarstvennyy universitet, 2018. — S. 137–140.
- [13] **N.K. Smolentsev**, Osnovy teorii veyvletov. Veyvlety v MATLAB [Fundamentals of the theory of wavelets. Wavelets in MATLAB]: Izdaniye 5-ye, dopolnennoye i pererabotannoye. Moskva: Obshchestvo s ogranichennoy otvetstvennostyu "DMK press. Elektronnyye knigi", 2019. 560 s.
- [14] **S.V. Subbotin, D.Yu. Bolshakov**, Vybory vida veyvlet — funktsii v diskretnom veyvlet — preobrazovanii pri filtratsii slozhnogo signala na fone belogo shuma [Choosing the type of the wavelet function in a discrete wavelet transform when filtering a complex signal against a background of white noise] // *Radiopromyshlennost*. 2006. № 1. S. 93–100.
- [15] **M.M. Zakirnichnaya, D.V. Kornishin, F.F. Kamalov**, Veyvlet-analiz i opredeleniye fraktalnoy razmernosti veyvlet-preobrazovaniya vibrosignalov [Wavelet analysis and determination of the fractal dimension of the wavelet transform of vibration signals] // *Ostatochnyy resurs neftezavodskogo oborudovaniya: Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii*, Ufa, 25–26 aprelya 2014 goda. — Ufa: Ufimskiy gosudarstvennyy neftyanoy tekhnicheskiiy universitet, 2014. — S. 19–20.
- [16] **S. Mallat**, A theory for multiresolutional signal decomposition: the wavelet representation. *IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1989, N7, p. 674–693.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Yan S. VATULIN — *Petersburg State Transport University*.

E-mail: yan-roos@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-0399>

Andrew S. VATAEV — *Petersburg State Transport University*.

E-mail: avataev@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9285-709X>

Vladimir M. VELIKANOV — *St. Petersburg State Unitary Enterprise "St. Petersburg Metro"*.

E-mail: velikanov@metro.spb.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1561-6479>

Konstantin K. KIM — *Petersburg State Transport University*.

E-mail: kimkk@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7282-4429>

Marianna V. SOCHAVA — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: mvsochava@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6871-2774>

Maxim N. KOZLOV — *Petersburg State Transport University.*

E-mail: maxx511@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1350-8714>

Поступила: 23.04.2021; Одобрена: 01.06.2022; Принята: 01.06.2022.

Submitted: 23.04.2021; Approved: 01.06.2022; Accepted: 01.06.2022.

Научная статья

УДК 669

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28204>



А.А. Стрельникова ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ strelnikova.angelina@bk.ru

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

Аннотация. В статье исследовано влияние степени горячей деформации на микроструктуру и механические свойства титанового сплава. Приведены структурные изменения и механические свойства титанового сплава 3М после горячей пластической деформации со степенями 80%, 84%, 86%, 90%, 93%. Установлены закономерности влияния основного параметраковки — степени горячей деформации — на комплекс механических свойств титанового сплава 3М. Получены закономерности влияния основного параметраковки (степени горячей деформации) на структуру сплава 3М. Описана зависимость влияния параметра обработкиковки (степени горячей деформации) на конечные кратковременные свойства сплава 3М. Таким образом, получена полная картина всего процесса. Полученные результаты исследования позволяют существенно углубить знания о связи структурного состояния и механических свойств титанового сплава.

Ключевые слова: титановый сплав,ковка, степень горячей деформации, механические свойства, микроструктура, оптическая микроскопия.

Для цитирования:

Стрельникова А.А. Влияние степени деформации на формирование микроструктуры и механических свойств титанового сплава // Материаловедение. Энергетика. 2022. Т. 28, № 2. С. 43–56. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28204>



A.A. Strelnikova ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ strelnikova.angelina@bk.ru

INFLUENCE OF DEFORMATION DEGREE ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY

Abstract. In the article, the influence of the degree of hot deformation on the microstructure and mechanical properties of titanium alloy is studied. Structural changes and mechanical properties of 3M titanium alloy after hot plastic deformation of 80%, 84%, 86%, 90%, 93% degrees are given. The regularities of the effect of the main forging parameter, the degree of hot deformation, on the complex of mechanical properties of the 3M titanium alloy are established. Regularities of the effect of the main forging parameter (degree of hot deformation) on the structure of the 3M alloy are obtained. The dependence of the influence of the forging processing parameter (degree of hot deformation) on the final short-term properties of the 3M alloy is described. Thus, a complete picture of the entire process is obtained. The obtained results of the study make it possible to significantly deepen the knowledge about the relationship between the structural state and the mechanical properties of titanium alloy.

Keywords: titanium alloy, forging, degree of hot deformation, mechanical properties, microstructure, optical microscopy.

Citation:

A.A. Strelnikova, Influence of deformation degree on microstructure and mechanical properties of titanium alloy, Materials Science. Power Engineering, 28 (02) (2022) 43–56, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28204>

Введение. Титановые сплавы являются перспективными материалами, применение которых в разных областях промышленности возрастает [1–6]. Большое количество работ посвящено изучению влияния термической обработки, химико-термической обработки, пластической деформации на механические свойства и структуру титановых сплавов [6–21].

Одной из важных задач в процессе эксплуатации машин и иного оборудования, особенно в различных климатических условиях, является возможность оценки (прогноза) его состояния. При этом важное значение приобретает знание структурного состояния и физико-механических свойств деталей, а также технологических процессов их получения [22–23]. Все это в значительной степени позволит с высокой степенью достоверности прогнозировать надежность машин и оборудования в процессе эксплуатации.

На заводе — зазчике используются прутки диаметрами 90–30 мм. Поэтому мы и исследуем заготовки данного диаметра и их свойства. На заводе в качестве исходного материала был выбран слиток круглого сечения диаметром 450 мм, который затем подвергали операции протяжки с разной степенью деформации. По технологическому процессу его необходимо последовательно ковать так как, если из слитка 450 мм сразу протянуть прутки на диаметр 90 мм, то получим очень большую степень деформации 500% и, возможно, растрескивание прутка. Также при протяжке от 450 мм до 90 мм время деформирования большое и температура заготовки снижается сильно.

Требованиями заказчика были изготовления прутков диаметрами 90 мм, 70 мм, 65 мм, 45 мм и 30 мм. Технология предприятия должна обеспечить качество изготавливаемого материала, поэтому необходимо было изучить размерный ряд заготовок на структуру и свойства, что и определило цель данного исследования.

Цель работы – изучение влияния степени деформации на формирование микроструктуры и механических свойств титанового сплава.

Методика и материалы

В статье изложены результаты исследования влияния степени деформации на процесс формирования структуры и механических свойств двухфазного титанового сплава 3М при ковке.

В качестве исходного материала был выбран слиток круглого сечения диаметром 450 мм, который затем подвергали операции протяжки с разной степенью деформации.

Перед деформацией заготовки нагревали в термической печи до температуры 1200°C. Время выдержки при данной температуре соответствовало времени достижению гомогенного раствора. Горячая пластическая деформация образцов осуществлялась в температурном интервале 1200–780°C.

Необходимо отметить, что процесс протяжки исходных заготовок проводили последовательно от максимального диаметра 450 мм до минимального 30 мм. В табл. 1 приведена технология обработки и режимы протяжки.

Таблица 1

Режим обработки образцов из титанового сплава 3М

Table 1

3M titanium alloy sample processing mode

№ п/п	Диаметр исходной заготовки	Диаметр после протяжки заготовки	Степень деформации ϵ	Температура нагрева °C	Время выдержки в печи	Окончательная ТО
п	мм	мм	%	°C	час	
1	450	350	22	1200	2,2	отжиг: температура нагрева 870°C, время выдержки 1,5 часа, охлаждение – воздух)
2	350	250	44	1200	1,75	
3	250	170	62	1200	1,15	
4	170	120	73	1100	1,0	
5	120	90	80	1100	0,9	
6	90	70	83	1100	0,45	
7	70	65	86	1100	0,35	
8	65	45	90	1100	0,325	
9	45	30	93	1100	0,225	

Распишем подробнее технологический процесс.

Заготовка диаметром 450 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1200^\circ\text{C}$, время выдержки в печи 2,2 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 350 мм.

Заготовка диаметром 350 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1200^\circ\text{C}$, время выдержки в печи 1,75 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 250 мм.

Заготовка диаметром 250 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1200^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 1,15 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 170 мм.

Заготовка диаметром 170 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1200^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 1,0 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 120 мм.

Заготовка диаметром 120 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1200^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 1,0 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 90 мм.

Заготовка диаметром 90 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1100^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 0,45 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 70 мм.

Заготовка диаметром 70 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1100^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 0,35 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 65 мм.

Заготовка диаметром 65 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1100^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 0,325 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 45 мм.

Заготовка диаметром 45 мм нагревалась в термической печи до температуры $T = 1100^{\circ}\text{C}$, время выдержки в печи 0,225 часа, осуществлялась протяжка на гидравлическом прессе на диаметр 30 мм.

Далее прутки подвергались отжигу (температура нагрева 870°C , время выдержки 1,5 часа, охлаждение – воздух).

Ниже приведены диаграммы термомеханической деформации образцов титанового сплава 3М 5 прутков со степенью деформации 80%, 84%, 86%, 90%, 93%.

Исследуемые образцы находятся в отожженном состоянии (температура нагрева – 870°C ; время выдержки – 1 ч 30 мин; охлаждение – воздух).

При исследовании сплава 3М проводились механические испытания и структурные исследования, последние проводили на световом оптическом микроскопе Leica DMI5000. Испытания на растяжение проводились на машине испытательной Instron по ГОСТ 1497, тип образцов III №7. Испытания на ударную вязкость проводились на оборудовании «Копер маятниковый

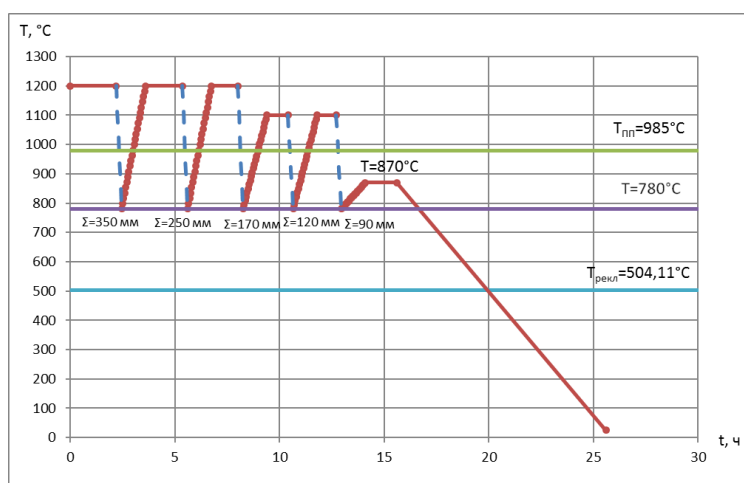


Рис. 1. Диаграмма термомеханической обработки образцов 1-5

Fig. 1. Diagram of thermomechanical processing of samples 1-5

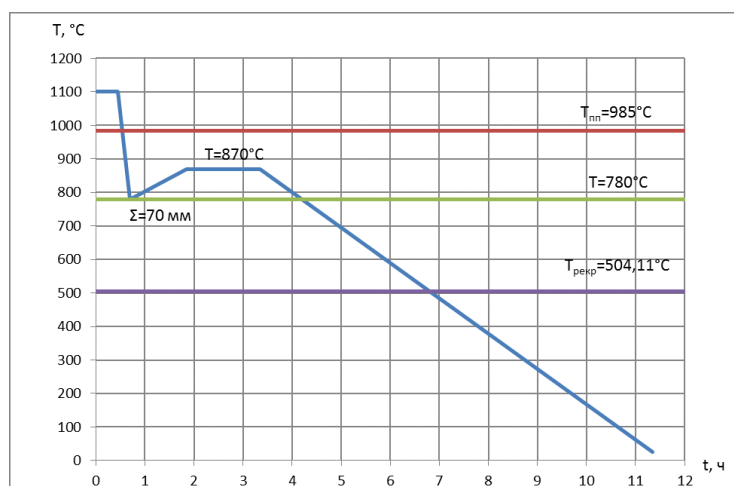


Рис. 2. Диаграмма окончательной термомеханической обработки образцов 1-5

Fig. 2. Diagram of the final thermomechanical processing of samples 1-5

ТСКМ-300-13» по ГОСТ 9454-78, тип образцов I. Температура проведения испытания 20 С°. Так же проводились исследование химического состава образцов на рентгеновском приборе NitonXL и анализаторе газа EltraOH 900.

Результаты и обсуждения

В работе изучалось влияние степени горячей деформации на титановый сплав 3М различными методами. При изучении сплава были применены классические методы исследования сплава, широко применяемые на производстве, такие как определение химического состава на соответствие марки материала, механических свойств (испытания на ударную вязкость и на растяжение), а также исследование микроструктуры.

Таким образом, был (предложен) разработан комплексный подход изучения свойств титанового сплава 3М и выявлены зависимости влияния степени горячей деформации на микроструктуру и механические свойства титанового сплава 3М.

Верификация и валидация объекта исследования

Валидация объекта исследования достигается химическим анализом образцов и механическими свойствами.

Верификация подтверждается проведением опытов на сертифицированном оборудовании и повторяемостью испытаний, по результатам которых были посчитаны средние значения (представлены в таблицах).

Результаты химического состава образцов приведены в табл. 2.

Химический состав соответствует требованиям ОСТ 1 92077-91.

Результаты механических свойств образцов представлены ниже в табл. 3, а также на рис. 3 для наглядности.

Полученные результаты механических свойств соответствуют требованиям ОСТ 1 92062-90.

Таким образом, из результатов химического анализа и механических свойств, соответствующих нормативной документации, была подтверждена валидация исследуемого материала.

По результатам, указанных в табл. 3, были построены диаграммы зависимостей механических свойств образцов от разной степени горячей деформации (см. рис. 3)

На диаграммах видно, что с увеличением степени горячей деформации до 90% предел прочности (временное сопротивление) σ_B снижается на 9,1%, предел текучести $\sigma_{0,2}$ снижается на 9,5%

Таблица 2

**Химический состав образцов проката со степенью деформации
80%, 84%, 86%, 90%, 93%**

Table 2

**The chemical composition of rolled samples with a degree of deformation
of 80%, 84%, 86%, 90%, 93%**

Химический состав, массовая доля элементов, %												
Элементы/ степень деформации	Al	Si	Fe	O	H	N	C	Zr	Ni	Cu + Ni	V + Sn	Σприм.
ОСТ1 92077-91	3,5–5,0	0,12	0,25	0,15	0,006	0,04	0,10	0,30	< 0,08	< 0,10	< 0,15	< 0,30
93	4,45	0,08	0,10	0,04	0,0043	0,002	0,015	0,07	< 0,08	< 0,10	< 0,15	0,23
90	4,55	0,09	0,10	0,035	0,002	0,003	0,016	0,05	< 0,08	< 0,10	< 0,15	0,24
86	4,40	0,09	0,09	0,034	0,0017	0,005	0,015	0,07	< 0,08	< 0,10	< 0,15	0,21
83	4,45	0,08	0,10	0,037	0,001	0,005	0,016	0,07	< 0,08	< 0,10	< 0,15	0,23
80	4,50	0,09	0,09	0,04	0,0016	0,004	0,016	0,06	< 0,08	< 0,10	< 0,15	0,25

Таблица 3

**Механические свойства образцов со степенью деформацией
80%, 84%, 86%, 90%, 93%**

Table 3

**Mechanical properties of samples with a degree of deformation
of 80%, 84%, 86%, 90%, 93%**

Степень деформации, %	Времен. сопротивление σ_v , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относит. сужение, %	Относит. удлинение, %	Ударная вязкость
Требования ОСТ1 92062-90	540–755	> 490	> 30	> 12	> 70
80	660	570	41	17	122
83	660	570	41	19	122
86	645	560	35	24	123
90	600	510	23	35	128
93	720	600	25	45	78

и относительное сужение Ψ снижается на 41,9%. При дальнейшем увеличении степени горячей деформации происходит увеличение на 20% предела прочности σ_B , и на 28% предела текучести $\sigma_{0,2}$, и на 8,7% относительного сужения Ψ . При этом значения относительного удлинения δ повышается с увеличением степени горячей деформации на 165%. Ударная вязкость же с увеличением степени горячей деформации до 90% увеличилась на 4,9%, затем снизилась на 39,1% при дальнейшем увеличении степени горячей деформации.

Объяснить резкое снижения пластических свойств при степени деформации 90% можно с помощью микроструктуры исследуемого сплава (см. рис. 4). С увеличением степени деформации до 86% накапливаются дислокации, плотность дислокаций увеличивается. При дальнейшем

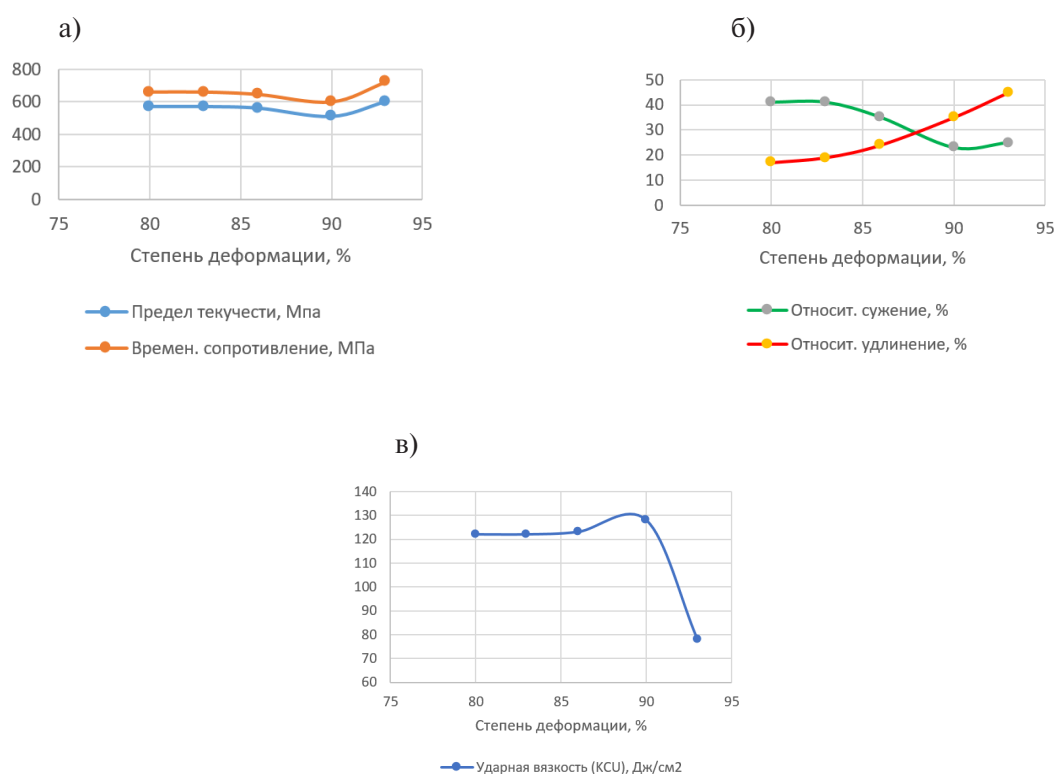


Рис. 3. Диаграммы механических свойств образцов со степенью деформацией 80%, 84%, 86%, 90%, 93%: а – предел прочности, временное сопротивление, б – относительное удлинение, относительное сужение, в – ударная вязкость

Fig. 3. Diagrams of the mechanical properties of samples with a degree of deformation of 80%, 84%, 86%, 90%, 93%: a – tensile strength, tensile strength, b – elongation, relative narrowing, c – impact strength

увеличении деформации до 90% происходит формирование субзёренных границ внутри зерна, то есть напряжение внутри зерна снижается, а, следовательно, снижается прочность (прочностные характеристики). Поскольку деформация продолжается, дислокации продолжают возникать, формируются окончательные границы субзёрен внутри зёрен. Структура измельчается, и, соответственно, прочность увеличивается, что соответствует известному закону Холла-Петча.

Таким образом из полученных результатов, видна закономерность: прочностные характеристики сплава улучшились (предел прочности σ_B увеличился на 10,9%, предела текучести $\sigma_{0,2}$ на 18,5%), то есть материал интенсивно упрочнялся. Характеристики пластичности оставаясь на достаточно высоком уровне (относительное сужение Ψ снизилось на 33,2%, относительного удлинения δ увеличилось на 165%, ударная вязкость снизилась на 34,2%).

Изменение механических свойств при степени горячей деформации 90% можно объяснить началом процесса рекристаллизации.

Из всего выше изложенного можно сделать выводы о закономерности влияния степени горячей деформации на механические свойства:

- (временное сопротивление) предел прочности σ_B с увеличением степени горячей деформации до 90% снижается на 9,1%, затем увеличивается на 20%;
- предел текучести $\sigma_{0,2}$ с увеличением степени горячей деформации до 90% снижается на 9,5%, затем увеличивается на 28%;
- относительное сужение Ψ с увеличением степени горячей деформации до 90% снижается на 41,9%, затем увеличивается на 8,7%;

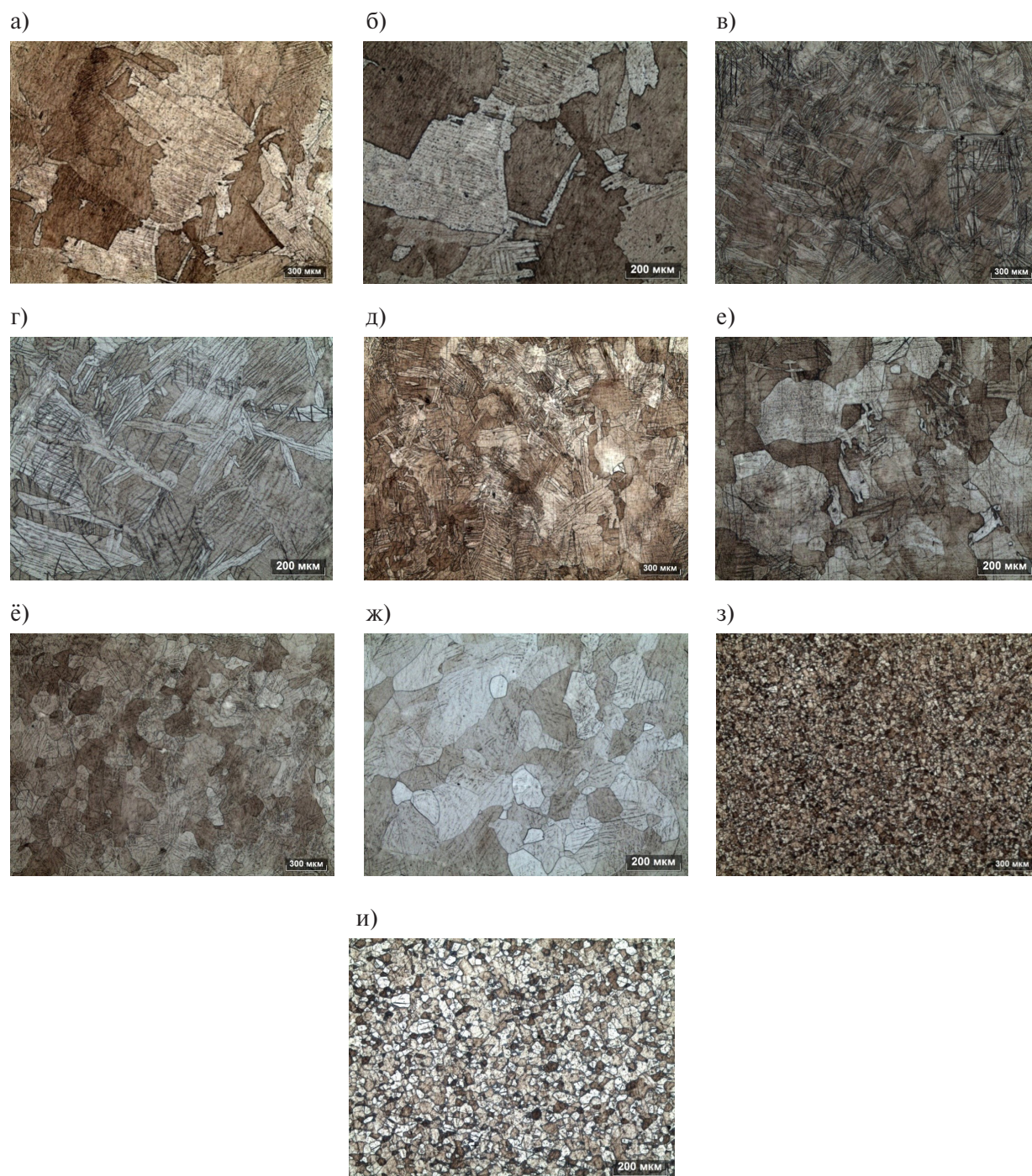


Рис. 4. Микроструктура образцов с деформациями 80%, а) x50, б) x100; 83%, в) x50, г) x100; 86 % д) x50, е) x100; 90% ё) x50, ж) x100; 93% з) x50, и) x100

Fig. 4. Microstructure of specimens with 80% strains, а) x50, б) x100; 83%, в) x50, д) x100; 86% е) x50, ф) x100; 90% г) x50, г) x100; 93% и) x50, и) x100

- относительное удлинение δ повышается с увеличением степени горячей деформации (на 165%);
- ударная вязкость KCU с увеличением степени горячей деформации до 90% увеличилась на 4,9%, затем снизилась на 39,1% при дальнейшем увеличении степени горячей деформации.

Таким образом, с увеличением степени горячей деформации прочностные характеристики и пластические свойства в целом улучшаются.

Микроструктурный анализ образцов

Фотографии микроструктур образцов представлены на рис. 4.

Изучив микроструктуру образцов титанового сплава 3М, видим, что с увеличением степени горячей деформации структура металла становится более однородной. Микроструктура при деформации 80% имеет пластинчатое строение (колония чередующихся α - и β -фаз), а при деформации 93% уже имеет глобулярное строение, выраженное в основном α -фазой. Процесс рекристаллизации, превращение β -фазы в α -фазу, виден при деформации 90%.

Ниже в табл. 4 приведены результаты размера зерна.

Таблица 4

Размер зерна

Table 4

Grain size

Степень горячей деформации, %	Размер зерна
80	Более 600 мкм
83	400–490 мкм
86	Наряду с зёрнами размером 5 мкм присутствуют зёрна до 300
90	Наряду с зёрнами размером около 80 мкм присутствуют зёрна размером 300–400 мкм
93	около 20 мкм

По результатам исследования микроструктуры образцов титанового сплава 3М, можно сделать вывод о том, что с увеличением степени горячей деформации:

- размер зерна уменьшается с 600 до 20 мкм. Установлено, что для получения в структуре крупного зерна необходимая степень горячей деформации не должна превышать 90%, для получения мелкозернистой структуры степень горячей деформации должна превышать 93%, зона же деформации между 90% и 93% даёт частично рекристаллизованное состояние с крупными и мелкими зёрнами.

- строение при деформации 80% имеет пластинчатое строение (колония чередующихся α - и β -фаз), а при деформации 93% уже имеет глобулярное строение, выраженное в основном α -фазой;

- Выявлено, что динамическая рекристаллизация начинается при степени горячей деформации 90%, а полностью рекристаллизованная структура получается при степени горячей деформации 93%.

- Установлено, что при степени горячей деформации 93% формируется равноостная структура, таким образом, при степени деформации больше 93% будет формироваться лучшее состояние по анизотропии свойств.

Заключение

Валидация объекта исследования подтверждена результатами химического анализа образцов и механических свойств на соответствие НД (нормативной документации). Верификация достигнута проведением опытов на сертифицированном оборудовании и повторяемостью испытаний.

По результатам проведенных исследований можно сделать выводы:

1. Установлены закономерности влияния степени горячей деформации на механические свойства:
 - (временное сопротивление) предел прочности σ_B с увеличением степени горячей деформации до 90% снижается на 9,1%, затем увеличивается на 20%
 - предел текучести $\sigma_{0,2}$ с увеличением степени горячей деформации до 90% снижается на 9,5%, затем увеличивается на 28%
 - относительное сужение Ψ с увеличением степени горячей деформации до 90% снижается на 41,9%, затем увеличивается на 8,7%
 - относительное удлинение δ повышается с увеличением степени горячей деформации (на 165%)
 - ударная вязкость KCU с увеличением степени горячей деформации до 90% увеличилась на 4,9%, затем снизилась на 39,1% при дальнейшем увеличении степени горячей деформации.

Основываясь на полученных закономерностях о влиянии степени горячей деформации на механические свойства, можно сделать вывод о том, что с увеличением степени горячей деформации прочностные характеристики и пластические свойства в целом улучшаются.

2. Установлена закономерность влияния степени горячей деформации на структуру сплава 3М: с увеличением степени горячей деформации структура металла становится более однородной. Микроструктура при деформации 80% имеет пластинчатое строение (колония чередующихся α - и β -фаз), а при деформации 93% уже имеет глобулярное строение, выраженное в основном α -фазой, также размер зерна уменьшается с 600 до 20 мкм. Процесс рекристаллизации, превращение β -фазы в α -фазу, виден при деформации 90%. Выявлено, что динамическая рекристаллизация начинается при степени горячей деформации 90%, а полностью рекристаллизованная структура получается при степени горячей деформации 93%. Установлено, что для получения в структуре крупного зерна необходимая степень горячей деформации не должна превышать 90%, для получения мелкозернистой структуры степень горячей деформации должна превышать 93%, зона же деформации между 90% и 93% даёт частично рекристаллизованное состояние с крупными и мелкими зёрнами. Установлено, что при степени горячей деформации 93% формируется равноосная структура, таким образом, при степени деформации больше 93% будет формироваться лучшее состояние по анизотропии свойств.

Таким образом, была установлена тройная взаимосвязь степени горячей деформации, структуры и свойств титанового сплава 3М. То есть была получена полная картина процесса для исследуемого материала. Опираясь на полученные результаты, можно говорить о том, что для получения определенных свойств и структуры, нужно использовать конкретную степень деформации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Кондратьев С.Ю., Соколов Ю.А. Новый подход к синтезу порошковых и композиционных материалов электронным лучом. Часть 2. Практические результаты на примере сплава ВТ6 // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2016. – № 3 (729). – С. 40–44. – EDN VSLMLL.
- [2] Мухаметрахимов М.Х. Применение наноструктурных материалов из титанового сплава ВТ6 в условиях низкотемпературной сверхпластичности // Сб. Кайбышевские чтения. Сборник докладов I межвузовской молодежной научной школы-конференции. 2018. С. 109-114.
- [3] Патент на полезную модель № 208810 U1 Российская Федерация, МПК В23К 26/00. Канал подачи сварочной проволоки из сплава Ti-Ni : № 2021101534 : заявл. 25.01.2021 : опубл. 14.01.2022 / А.И. Рудской, А.А. Попович, А.Р. Хисматуллин, Д.В. Курушкин; заявитель Российская Федерация, от имени которой выступает государственная корпорация по атомной энергии "Росатом". – EDN PTRROZ.
- [4] Патент № 2562552 С1 Российская Федерация, МПК В22F 3/087, В22F 9/06, С22С 1/04. Способ получения электрода для производства порошковых жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана

тана : № 2014142605/02 : заявл. 23.10.2014 : опубл. 10.09.2015 / А.И. Рудской, А.А. Попович, Н.Г. Разумов [и др.]; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого" (ФГАОУ ВО "СПбПУ"). – EDN RZWWWN.

[5] **Федулов В.Н.** Режимы упрочнения высокопрочного ($\alpha + \beta$)-титанового сплава ВТ23 для применения в авиационной технике // *Литье и металлургия*. 2018. № 3 (92). С. 141–147.

[6] **Сенкевич К.С.** Перспективы получения и применения гибридных конструкций и композитов из титановых сплавов и нитинолаобзор // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. № 4. С. 71–78.

[7] **Zhou L.C., Li Y.H., He W.F., He G.Y., Nie X.F., Chen D.L., Lai Z.L., An Z.B.** Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple laser shock peening, *Materials Science & Engineering A*, (578) (2013) 181–186.

[8] **Shi R., Nie Z.H., Fan Q.B., Wang F.C., Zhou Y., Liu X.** Correlation between dislocation-density-based strain hardening and microstructural evolution in dual phase TC6 titanium alloy, *Materials Science & Engineering A*. 715 (2018) 101–107.

[9] **Филиппов А.А., Пачурин Г.В.** Применение высокочастотных установок при формировании структурно-механических свойств сортового проката // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2017. Т. 15. № 11. С. 509–514.

[10] **Калетина Ю.В., Грешнова Е.Д., Калетин А.Ю., Пилюгин В.П.** Влияние деформации на структуру и свойства сплава Гейслера Ni47Mn42In11 // *ВЕСТНИК ПНИПУ* 2018 Т. 20, № 2. С. 5–11.

[11] **Харитонов В.А., Усанов М.Ю.** Влияние кручения на степень сдвиговой деформации при различных способах волочения круглой проволоки // *Моделирование и развитие процессов ОМД*. 2018. № 25. С. 52–58.

[12] **Варгасов Н.Р., Радкевич М.М., Барахтин Б.К.** Особенности диссипации энергии при горячей пластической деформации псевдо- α титанового сплава // *Современное машиностроение. Наука и образование*. – 2017. – № 6. – С. 613–624. – DOI: 10.1872/MMF-2017-54. – EDN YSZWJB.

[13] **Kuznetsov P.A., Karachevtsev I.D., Prostorova A.O. [et al.].** The elastostatic pressing and rotary forging of high-density sintered products technology // *Advances in Mechanical Engineering*, Saint Petersburg, Russia, 01 июня 2021 года. – Cham: Springer, 2022. – Pp. 159–166. – DOI: 10.1007/978-3-030-91553-7_17. – EDN VRRYZA.

[14] **Стрельникова А.А.** Исследование влияния высокотемпературной деформации на свойства α - и β -фаз титанового сплава / А.А. Стрельникова, М.А. Скотникова // *Материаловедение. Энергетика*. – 2021. – Т. 27. – № 3. – С. 134–144. – DOI: 10.18721/JEST.27312. – EDN ZXHHXN.

[15] **Рудской А.И., Колбасников Н.Г.** Управление структурой и свойствами сталей при горячей деформации // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2012. – № 10. – С. 22–30. – EDN PFKDFV.

[16] **Кондратьева О.В.** Исследование режимов упрочняющей термической обработки титанового сплава ВТ23 / О.В. Кондратьева, С.Ю. Кондратьев, О.В. Швецов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – № 11 (761). – С. 28–35. – EDN YQHQP.

[17] **Skotnikova M.A., Ivanova G.V., Strelnikova A.A.** Macromechanism destruction of structurally and crystallographically textured titanium billets // *Proceedings of the 5th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2019): Lecture Notes in Mechanical Engineering*, Sochi, 25–29 марта 2019 года. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – Pp. 1097–1105. – DOI: 10.1007/978-3-030-22041-9_115. – EDN ZLSIDS.

[18] **Skotnikova M.A., Strelnikova A.A., Ivanova G.V. [et al.].** Localization of Plastic Deformation in Austenitic Steel at Low-Temperature Cycling Loading // *Advances in Mechanical Engineering : Part of the Lecture Notes in Mechanical Engineering book series (LNME)*, Saint Petersburg, Russia, 01–02 июня 2019 года. – Cham: Springer, 2020. – Pp. 175–182. – DOI: 10.1007/978-3-030-39500-1_18. – EDN UBMXMJ.

- [19] Рудской А.И., Коджаспиров Г.Е., Батасов А.В. Исследование эволюции микроструктуры жаропрочного сплава системы Ni-Cr-Co-Nb-Ta-Mo при горячей пластической деформации с использованием физического моделирования // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – № 9. – С. 20–24. – DOI: 10.31044/1814-4632-2019-9-20-24. – EDN ITCEHQ.
- [20] Kondrat'ev S.Y., Sokolov Y.A. New Approach to Electron Beam Synthesis of Powder and Composite Materials. Part 2. Practical Results for Alloy VT6 // Metal Science and Heat Treatment. – 2016. – Vol. 58. – No. 3-4. – Pp. 165–169. – DOI: 10.1007/s11041-016-9982-y. – EDN XMMERI.
- [21] Швецов О.В., Кондратьев С.Ю. Влияние режимов закалки и старения на эксплуатационные свойства сплава ВТ23 // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2018. – Т. 24. – № 2. – С. 119–133. – DOI: 10.18721/JEST.240210. – EDN UYIDRM.
- [22] Хрусталева И.Н., Любомудров С.А., Ларионова Т.А., Толстолес А.А. Повышение эффективности технологической подготовки производства на судоремонтных предприятиях // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2019. – Т. 25. – № 3. – С. 86–96. DOI: 10.18721/JEST.25306. – EDN YPKVMS.
- [23] Тамаркин М.А., Шведова А.С., Тищенко Э.Э. Методика проектирования технологических процессов обработки деталей динамическими методами поверхностного пластического деформирования // Вестник машиностроения. 2018. № 4. С. 78–83.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

СТРЕЛЬНИКОВА АНГЕЛИНА АНАТОЛЬЕВНА – *ведущий инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.*
E-mail: strelnikova.angelina@bk.ru

REFERENCES

- [1] S.Yu. Kondratyev, Yu.A. Sokolov, Novyy podkhod k sintezu poroshkovykh i kompozitsionnykh materialov elektronnykh luchom. Chast 2. Prakticheskiye rezultaty na primere splava VT6 // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. – 2016. – № 3 (729). – S. 40–44. – EDN VSLMLL.
- [2] M.Kh. Mukhametrakhimov, Primeneniye nanostrukturnykh materialov iz titanovogo splava VT6 v usloviyakh nizkotemperaturnoy sverkhplastichnosti // Sb. Kaybyshevskiy chteniya. Sbornik dokladov I mezhvuzovskoy molodezhnoy nauchnoy shkoly-konferentsii. 2018. S. 109–114.
- [3] Patent na poleznuyu model № 208810 U1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK B23K 26/00. Kanal podachi svarочноy provoloki iz splava Ti-Ni : № 2021101534 : zayavl. 25.01.2021 : opubl. 14.01.2022 / A.I. Rudskoy, A.A. Popovich, A.R. Khismatullin, D.V. Kurushkin ; zayavitel Rossiyskaya Federatsiya, ot imeni kotoroy vystupayet gosudarstvennaya korporatsiya po atomnoy energii "Rosatom". – EDN PTRROZ.
- [4] Patent № 2562552 C1 Rossiyskaya Federatsiya, MPK B22F 3/087, B22F 9/06, C22C 1/04. Spособ polucheniya elektroda dlya proizvodstva poroshkovykh zharoprochnykh splavov na osnove alyuminida titana: № 2014142605/02 : zayavl. 23.10.2014 : opubl. 10.09.2015 / A.I. Rudskoy, A.A. Popovich, N.G. Razumov [i dr.]; zayavitel federalnoye gosudarstvennoye avtonomnoye obrazovatelnoye uchrezhdeniye vysshego obrazovaniya "Sankt-Peterburgskiy politekhnicheskii universitet Petra Velikogo" (FGAOU VO "SPbPU"). – EDN RZWWWN.
- [5] V.N. Fedulov, Rezhimy uprochneniya vysokoprochnogo ($\alpha + \beta$)-titanovogo splava VT23 dlya primeneniya v aviatsionnoy tekhnike // Lite i metallurgiya. 2018. № 3 (92). S. 141–147.

[6] **K.S. Senkevich**, Perspektivy polucheniya i primeneniya gibridnykh konstruktsiy i kompozitov iz titanovykh splavov i nitinolaobzor // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Poroshkovaya metallurgiya i funktsionalnyye pokrytiya*. 2017. № 4. S. 71–78.

[7] **L.C. Zhou, Y.H. Li, W.F. He, G.Y. He, X.F. Nie, D.L. Chen, Z.L. Lai, Z.B. An**, Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple laser shock peening, *Materials Science & Engineering A*, (578) (2013) 181–186.

[8] **R. Shi, Z.H. Nie, Q.B. Fan, F.C. Wang, Y. Zhou, X. Liu**, Correlation between dislocation-density-based strain hardening and microstructural evolution in dual phase TC6 titanium alloy, *Materials Science & Engineering A*. 715 (2018) 101–107.

[9] **A.A. Filippov, G.V. Pachurin**, Primeneniye vysokochastotnykh ustanovok pri formirovaniy strukturno-mekhanicheskikh svoystv sortovogo prokata // *Zagotovitelnyye proizvodstva v mashinostroyenii*. 2017. T. 15. № 11. S. 509–514.

[10] **Yu.V. Kaletina, Ye.D. Greshnova, A.Yu. Kaletin, V.P. Pilyugin**, Vliyaniye deformatsii na strukturu i svoystva splava Geyslera Ni47Mn42In11 // *VESTNIK PNIPU* 2018 T. 20, № 2. S. 5–11.

[11] **V.A. Kharitonov, M.Yu. Usanov**, Vliyaniye krucheniya na stepen sdvigovoy deformatsii pri razlichnykh sposobakh volocheniya krugloy provoloki // *Modelirovaniye i razvitiye protsessov OMD*. 2018. № 25. S. 52–58.

[12] **N.R. Vargasov, M.M. Radkevich, B.K. Barakhtin**, Osobennosti dissipatsii energii pri goryachey plasticheskoy deformatsii psevdo- α titanovogo splava // *Sovremennoye mashinostroyeniye. Nauka i obrazovaniye*. – 2017. – № 6. – S. 613–624. – DOI: 10.1872/MMF-2017-54. – EDN YSZWJB.

[13] **P.A. Kuznetsov, I.D. Karachevtsev, A.O. Prostorova [et al.]**, The Elastostatic Pressing and Rotary Forging of High-Density Sintered Products Technology // *Advances in Mechanical Engineering*, Saint Petersburg, Russia, 01 iyunya 2021 goda. – Cham: Springer, 2022. – Pp. 159–166. – DOI: 10.1007/978-3-030-91553-7_17. – EDN VRRYZA.

[14] **A.A. Strelnikova**, Issledovaniye vliyaniya vysokotemperaturnoy deformatsii na svoystva α - i β -faz titanovogo splava / A.A. Strelnikova, M.A. Skotnikova // *Materialovedeniye. Energetika*. – 2021. – T. 27. – № 3. – S. 134–144. – DOI: 10.18721/JEST.27312. – EDN ZXHHXN.

[15] **A.I. Rudskoy, N.G. Kolbasnikov**, Upravleniye strukturoy i svoystvami staley pri goryachey deformatsii // *Zagotovitelnyye proizvodstva v mashinostroyenii*. – 2012. – № 10. – S. 22–30. – EDN PFKDFV.

[16] **O.V. Kondratyeva**, Issledovaniye rezhimov uprochnyayushchey termicheskoy obrabotki titanovogo splava VT23 / O.V. Kondratyeva, S.Yu. Kondratyev, O.V. Shvetsov // *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. – 2018. – № 11 (761). – S. 28–35. – EDN YQHQPAP.

[17] **M.A. Skotnikova, G.V. Ivanova, A.A. Strelnikova**, Macromechanism Destruction of Structurally and Crystallographically Textured Titanium Billets // *Proceedings of the 5th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2019): Lecture Notes in Mechanical Engineering*, Sochi, 25–29 marta 2019 goda. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – Pp. 1097–1105. – DOI: 10.1007/978-3-030-22041-9_115. – EDN ZLSIDS.

[18] **M.A. Skotnikova, A.A. Strelnikova, G.V. Ivanova [et al.]**, Localization of Plastic Deformation in Austenitic Steel at Low-Temperature Cycling Loading // *Advances in Mechanical Engineering : Part of the Lecture Notes in Mechanical Engineering book series (LNME)*, Saint Petersburg, Russia, 01–02 iyunya 2019 goda. – Cham: Springer, 2020. – Pp. 175–182. – DOI: 10.1007/978-3-030-39500-1_18. – EDN UBMXMJ.

[19] **A.I. Rudskoy, G.Ye. Kodzhaspirov, A.V. Batasov**, Issledovaniye evolyutsii mikrostruktury zharoprochnogo splava sistemy Ni-Cr-Co-Nb-Ta-Mo pri goryachey plasticheskoy deformatsii s ispolzovaniyem fizicheskogo modelirovaniya // *Deformatsiya i razrusheniye materialov*. – 2019. – № 9. – S. 20–24. – DOI: 10.31044/1814-4632-2019-9-20-24. – EDN ITCEHQ.

[20] **S.Y. Kondrat'ev, Y.A. Sokolov**, New Approach to Electron Beam Synthesis of Powder and Composite Materials. Part 2. Practical Results for Alloy VT6 // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2016. – Vol. 58. – No. 3-4. – Pp. 165–169. – DOI: 10.1007/s11041-016-9982-y. – EDN XMMERI.

[21] **O.V. Shvetsov, S.Yu. Kondratyev**, Vliyaniye rezhimov zakalki i stareniya na ekspluatatsionnyye svoystva splava VT23 // Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbPU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki. – 2018. – T. 24. – № 2. – S. 119–133. – DOI: 10.18721/JEST.240210. – EDN UYIDRM.

[22] **I.N. Khrustaleva, S.A. Lyubomudrov, T.A. Larionova, A.A. Tolstoles**, Povysheniye effektivnosti tekhnologicheskoy podgotovki proizvodstva na sudoremontnykh predpriyatiyakh // Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbPU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki. – 2019. – T. 25. – № 3. – S. 86–96. – DOI: 10.18721/JEST.25306. – EDN YPKVMS.

[23] **M.A. Tamarkin, A.S. Shvedova, E.E. Tishchenko**, Metodika proyektirovaniya tekhnologicheskikh protsessov obrabotki detaley dinamicheskimi metodami poverkhnostnogo plasticheskogo deformirovaniya // Vestnik mashinostroyeniya. 2018. № 4. S. 78–83.

INFORMATION ABOUT AUTHOR

Angelina A. STRELNIKOVA – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: strelnikova.angelina@bk.ru

Поступила: 06.06.2022; Одобрена: 14.06.2022; Принята: 14.06.2022.
Submitted: 06.06.2022; Approved: 14.06.2022; Accepted: 14.06.2022.

Обзорная статья

УДК 541.11.118

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28205>



А.И. Демидов ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ demidov1902@gmail.com

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ И КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ В СИСТЕМАХ $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ И $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 298,15 К

Аннотация. На основе справочных данных были рассчитаны изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ при смешении соответствующего гидроксида с водой при температуре 298,15 К. При построении графических зависимостей изменения энтропии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ имели в виду, что в двухфазных областях систем $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ изменения энтальпии линейно зависят от состава. Изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов по модулю возрастают при переходе от системы $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$ к системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$. Результаты проведенных расчетов свидетельствуют о том, что, используя литературные данные об интегральных теплотах растворения и энтальпиях образования кристаллогидратов в системах, можно получить сведения об изменениях энтальпии при взаимодействии гидроксидов с водой с образованием растворов и кристаллогидратов.

Ключевые слова: энтальпия, система, гидроксид, вода, кристаллогидрат, молярная доля.

Для цитирования:

Демидов А.И. Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 298,15 К // Материаловедение. Энергетика. 2022. Т. 28, № 2. С. 57–63. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28205>



A.I. Demidov ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ demidov1902@gmail.com

ENTHALPY CHANGE DURING THE FORMATION OF SOLUTIONS AND CRYSTALLOHYDRATES IN $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ AND $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEMS AT 298.15 K

Abstract. On the basis of reference data, enthalpy changes were calculated during the formation of solutions and crystallohydrates in the $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ systems when the corresponding hydroxides were mixed with water at a temperature of 298.15 K. When creating graphical dependences of entropy changes during the formation of solutions and crystallohydrates in $\text{MeON} - \text{H}_2\text{O}$ systems, it was meant that in the two-phase regions of $\text{MeON} - \text{H}_2\text{O}$ systems, the enthalpy changes linearly depend on the composition. Module changes in enthalpy during the formation of solutions and crystallohydrates increase at the point of $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$ system transition to the $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ system. The results of the calculations indicate that, using the literature data on the integral heats of dissolution and enthalpy of formation of crystallohydrates in systems, it is possible to obtain information about changes in enthalpy during the interaction of hydroxides with water with the formation of solutions and crystallohydrates.

Keywords: enthalpy, system, hydroxide, water, crystallohydrate, molar fraction.

Citation:

A.I. Demidov, Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrates in $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ systems at 298.15 K, Materials Science. Power Engineering, 28 (02) (2022) 57–63, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28205>

Введение. Раствор — это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия [1–2]. Смешение компонентов в системах $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 298,15 K приводит к образованию растворов или кристаллогидратов [3].

Для системы $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$ концентрационные границы области растворов $0 < x_{\text{LiOH}} \leq 0,088$ [4], где x_{LiOH} — молярная доля гидроксида лития. При температуре 298,15 K в системе существует кристаллогидрат $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, который инконгруэнтно плавится при температуре 382 K [3]. Для системы $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ концентрационные границы области растворов $0 < x_{\text{NaOH}} \leq 0,337$ [4], где x_{NaOH} — молярная доля гидроксида натрия. При температуре 298,15 K возможно образование кристаллогидрата $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с температурой плавления 338 K [5]. Для системы $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ концентрационные границы области растворов $0 < x_{\text{KOH}} \leq 0,275$ [4], где x_{KOH} — молярная доля гидроксида калия. При температуре 298,15 K в системе существуют два кристаллогидрата: $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с температурами плавления 423 и 306 K [6].

Процессы растворения гидроксидов в воде сопровождаются значительными тепловыми взаимодействиями. Тепловое взаимодействие — это взаимодействие, которое сопровождается изменением интенсивности хаотического движения частиц системы и окружающей среды, происходящим в атомных (микроскопических) масштабах, и характеризуемое величиной энергии, при постоянном давлении называемой энтальпией. Под энтальпией растворения (устаревший термин — теплота растворения) понимают изменение энергии, которое характеризует растворение

одного моля вещества в настолько большом объеме растворителя, что дальнейшее разбавление раствора не влечет за собой появление теплового эффекта [7].

Изменения энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора гидроксида лития с водой при стандартных условиях составляет $\Delta H_{\infty} = -23,55$ кДж/моль LiOH, для гидроксида натрия – $\Delta H_{\infty} = -44,52$ кДж/моль NaOH, для гидроксида калия – $\Delta H_{\infty} = -57,61$ кДж/моль KOH [5–6]. Как видно из приведенных выше данных, изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора возрастает при переходе от гидроксида лития к гидроксиду калия. Изменение энтальпии, характеризуемое растворением 1 моля вещества в объеме растворителя с образованием раствора определенной концентрацией называется *полной* или *интегральной* теплотой растворения [7]. Обширные исследования по определению интегральных теплот растворения были проведены К.П. Мищенко и его сотрудниками [8]. Авторы [8] отмечали, что если электролит при данной температуре образует кристаллогидраты, то изображение опытных данных в обычно применяемых координатах $\Delta H_m = f(m)$ нерационально, т.к. продолжение кривых в область пересыщения уходит в бесконечность. Удобнее на абсциссе нанести состав раствора в мол.% электролита, а на ординате – интегральные теплоты растворения (ΔH_x), рассчитанные на моль раствора, как это делается для двойных систем с неограниченной смешиваемостью. Следует отметить, что в результате такого пересчета интегральной теплоты получается значение изменения энтальпии при образовании раствора.

Экспериментальная часть

Нами на основе данных справочников [5–6, 9–10] были рассчитаны изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах LiOH – H₂O, NaOH – H₂O и KOH – H₂O при смешении соответствующих гидроксидов с водой при температуре 298,15 К. Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

**Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидрата
в системе LiOH – H₂O при 298,15 К**

Table 1

**Enthalpy change during the formation of solutions and crystalhydrate
in the LiOH – H₂O system at 298.15 K**

x_{LiOH}	ΔH_x , кДж/моль	x_{LiOH}	ΔH_x , кДж/моль
0	0	0,032	–0,691
0,001	–0,023	0,048	–0,995
0,002	–0,046	0,062	–1,27
0,003	–0,076	0,077	–1,52
0,005	–0,113	0,088	–1,83*
0,010	–0,221	0,500	–8,76
0,020	–0,429	1,00	0

Путем математической обработки значений изменения энтальпий от состава растворов (табл. 1-3) были получены зависимости изменения энтальпии при смешении гидроксидов с водой при образовании растворов для систем LiOH – H₂O, NaOH – H₂O и KOH – H₂O (кДж/моль):

$$\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_x = 3,181x^2 - 20,966x - 0,0072 \quad (R^2 = 0,9995);$$

$$\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_x = 94,504x^2 - 54,896x - 0,1255 \quad (R^2 = 0,9979);$$

$$\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_x = 66,443x^2 - 61,703x - 0,0445 \quad (R^2 = 0,9999).$$

Таблица 2

**Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидрата
в системе NaOH – H₂O при 298,15 К**

Table 2

**Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrate
in the NaOH – H₂O system at 298.15 K**

x_{NaOH}	ΔH_x , кДж/моль	x_{NaOH}	ΔH_x , кДж/моль
0	0	0,111	–4,81
0,001	–0,044	0,143	–5,93
0,002	–0,088	0,167	–6,60
0,003	–0,146	0,200	–7,27
0,005	–0,219	0,222	–7,53
0,010	–0,436	0,250	–7,67
0,020	–0,867	0,286	–7,63
0,032	–1,43	0,337	–7,64*
0,038	–1,71	0,500	–11,60
0,048	–2,12	0,571	–9,95
0,062	–2,78	0,600	–9,30
0,067	–2,97	0,667	–7,76
0,077	–3,41	1,00	0
0,091	–4,00		

Таблица 3

**Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов
в системе KOH – H₂O при 298,15 К**

Table 3

**Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrates
in the KOH – H₂O system at 298.15 K**

x_{KOH}	ΔH_x , кДж/моль	x_{KOH}	ΔH_x , кДж/моль
0	0	0,091	–5,00
0,001	–0,057	0,111	–6,00
0,002	–0,114	0,143	–7,48
0,005	–0,283	0,167	–8,49
0,010	–0,563	0,200	–9,64
0,020	–1,11	0,250	–11,18
0,032	–1,83	0,275	–11,90*
0,048	–2,69	0,333	–18,57
0,062	–3,50	0,500	–21,52
0,077	–4,27	1,00	0

Используя полученные зависимости, мы рассчитали изменения энтальпий при образовании насыщенных растворов. Полученные значения приведены в табл. 1-3 и обозначены *.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x_{\text{LiOH}} = 0,500$) при смешении гидроксида лития с водой составляет $-8,76$ кДж/моль системы.

Для системы $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ в гетерогенной области составов $0,500 \leq x_{\text{NaOH}} < 1,00$ ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) зависимость изменения энтальпии смешения от состава линейна: $\Delta H_x = 23,207x - 2,215$ ($R^2 = 1$).

Изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата натрия $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x_{\text{NaOH}} = 0,500$) при смешении гидроксида натрия с водой составляет $-11,60$ кДж/моль системы (табл. 2).

Как видно из табл. 3, изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата калия $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x_{\text{KOH}} = 0,500$) составляет $-21,52$ кДж/моль системы, для кристаллогидрата калия $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x_{\text{KOH}} = 0,333$) – $18,57$ кДж/моль системы. Таким образом, изменение энтальпии образования кристаллогидратов $\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ возрастает по модулю в следующем ряду: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При построении графических зависимостей изменения энтропии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) имели в виду, что в двухфазных областях систем $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ изменения энтальпии линейно зависят от состава. В системе $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $298,15$ К имеются две двухфазные области: насыщенный раствор $\text{LiOH} + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{LiOH}$. В системе $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ – также две: насыщенный раствор $\text{NaOH} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$. В системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ – три: насыщенный раствор $\text{KOH} + \text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$. На графиках зависимостей изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) можно выделить области изменения энтальпии от состава, которые характерны для растворов ($x \leq x_{\text{нас.р.}}$) и для двухфазных областей ($x > x_{\text{нас.р.}}$) существования кристаллогидратов.

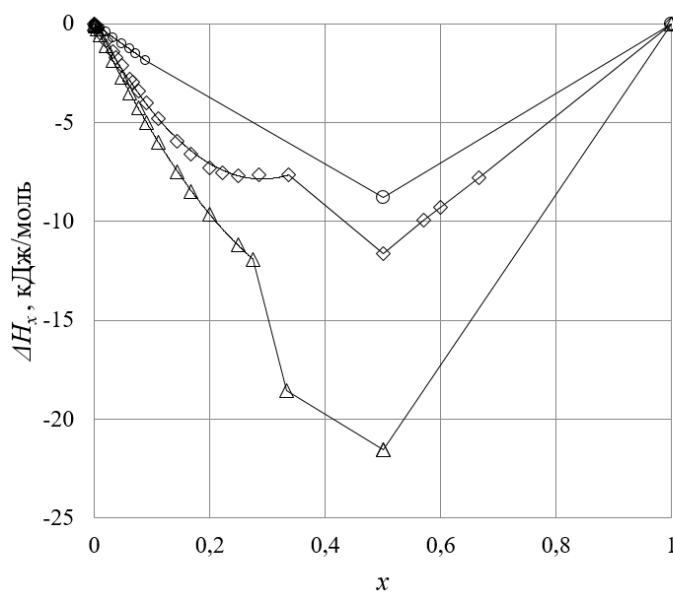


Рис. 1. Зависимости ΔH_x от состава x в системах $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$: $\circ$ – LiOH , $\diamond$ – NaOH , $\square$ – KOH

Fig. 1. Dependences of ΔH_x on the composition of x in $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ systems: $\circ$ – LiOH , $\diamond$ – NaOH , $\square$ – KOH

Выводы

Результаты проведенных термодинамических расчетов свидетельствуют о том, что, используя литературные данные об интегральных теплотах растворения и энтальпиях образования кристаллогидратов в системах, можно получить сведения об изменениях энтальпии при взаимодействии соединений с водой с образованием растворов и кристаллогидратов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Менделеев Д.И. Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1163 с.
- [2] Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов. – Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. СПб, 2006. – 363 с.
- [3] Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде Справочник. – Л.: Химия, 1972. 248 с.
- [4] Справочник химика. 2-е изд. Т. 3 / Гл. ред. Б.П. Никольский. – М.-Л.: Химия, 1965. 1005 с.
- [5] Термические константы веществ. Вып. 10. Ч. 1. Таблицы принятых значений Li, Na / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. 299 с.
- [6] Термические константы веществ. Вып. 10. Ч. 2. Таблицы принятых значений K, Rb, Cs, Fr / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
- [7] Тейлор Х.С. Физическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. – Л.: ОНТИ – ХИМТЕОРЕТ, 1935. 831 с.
- [8] Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968. 352 с.
- [9] Термические константы веществ. Вып. 1. (O, H, D, T, F, Cl, Br, I, At, ³He, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965. 145 с.
- [10] Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ДЕМИДОВ Александр Иванович – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р хим. наук.
E-mail: demidov1902@gmail.com

REFERENCES

- [1] D.I. Mendeleyev, Rastvory. M.: Izd-vo AN SSSR, 1959. 1163 s.
- [2] N.G. Kolbasnikov, S.Yu. Kondratyev, Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov. – Federalnoye agentstvo po obrazovaniyu, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskij un-t. SPb, 2006. – 363 s.
- [3] A.N. Kirgintsev, L.N. Trushnikova, V.G. Lavrentyeva, Rastvorimost neorganicheskikh veshchestv v vode Spravochnik. – L.: Khimiya, 1972. 248 s.
- [4] Spravochnik khimika. 2-ye izd. T. 3 / Gl. red. B.P. Nikolskiy. – M.-L.: Khimiya, 1965. 1005 s.
- [5] Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. 10. Ch. 1. Tablitsy prinyatikh znacheniy Li, Na / Otв. hed. V.P. Glushko. – M.: VINITI, 1981. 299 s.

- [6] Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. 10. Ch. 2. Tablitsy prinyatykh znacheniy K, Rb, Cs, Fr / Otv. ped. V.P. Glushko. – M.: VINITI, 1981. 441 s.
- [7] **Kh.S. Teylor**, Fizicheskaya khimiya. T. 1 / Per. s angl. – L.: ONTI – KhIMTEORET, 1935. 831 s.
- [8] **K.P. Mishchenko, G.M. Poltoratskiy**, Voprosy termodinamiki i stroyeniya vodnykh nevodnykh rastvorov elektrolitov. – L.: Khimiya, 1968. 352 s.
- [9] Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. 1. (O, H, D, T, F, Cl, Br, I, At, ³He, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) / Otv. ped. V.P. Glushko. – M.: VINITI, 1965. 145 s.
- [10] Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin / pod red. K.P. Mishchenko i A.A. Ravdelya, L.: Khimiya, 1974 g. – 200 s.

INFORMATION ABOUT AUTHOR

Aleksandr I. DEMIDOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: demidov1902@gmail.com

Поступила: 25.06.2022; Одобрена: 13.07.2022; Принята: 13.07.2022.
Submitted: 25.06.2022; Approved: 13.07.2022; Accepted: 13.07.2022.