

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

90 ЛЕТ
ЖУРНАЛУ

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2022. № 10

Том 88

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается подписка на 2023 год!

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

Цены журнала на 2023 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр на первое полугодие	Цена подписки на первое полугодие	Цена подписки на 2023 год
Бумажная версия журнала	13 000	78 000	156 000
Электронная версия журнала (pdf)	12 000	72 000	144 000

Для организаций, оформивших подписку на год, цена на второе полугодие не изменится!

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

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

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

Сайт журнала: <http://www.zldm.ru>

E-mail: zavlabor@imet.ac.ru

Тел. (499) 135-96-56; (903) 731-31-07

№ 10 2022
Том 88

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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

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

Учредитель
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2022
Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся только с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 25.10.2022
Формат 60 × 88 1/8.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ**

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Вершинин В. И., Абрамова А. Е.** Определение суммы однотипных веществ с помощью интегральных показателей или многомерных градиентов при высокой внутригрупповой селективности сигналов . . . 5
- Близнюк У. А., Борщеговская П. Ю., Болотник Т. А., Ипато-
ва В. С., Никитченко А. Д., Черняев А. П., Хмелевский О. Ю.,
Юров Д. С., Родин И. А.** Мониторинг концентрации альдегидов в
мясе курицы в течение периода хранения после радиационной обработ-
ки ускоренными электронами . . . 13
- Дубинин П. С., Якимов И. С., Самойло А. С., Ружников С. Г., Без-
рукова О. Е., Залогова А. Н., Кирик С. Д., Хлыстов Д. В.** Аналитиче-
ские подходы при разработке отраслевых стандартных образцов элек-
тролита алюминиевого производства . . . 20
- Кравцова М. И., Труханович Т. Ю., Винокурова О. Ю.** Опыт при-
менения оценок повторяемости и воспроизводимости для сравнения
методов испытаний в соответствии с ISO 5725-6 «Точность (правиль-
ность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6.
Использование значений точности на практике» . . . 30

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Горбовец М. А., Мараховский П. С., Воробьев Н. Н., Гуре-
вич Я. М.** Исследование температурных полей в образцах полимерных
материалов методом динамического механического анализа . . . 37
- Смирнова А. И., Минеев Л. И., Герасимов И. А., Голубева М. А.,
Шилов М. А., Усольцева Н. В.** Исследование электрофизических ха-
рактеристик пластичных смазочных материалов . . . 43
- Михайлова Н. А., Косарина Е. И., Демидов А. А., Суворов П. В.**
Радиационный контроль заготовок, выполненных по аддитивной тех-
нологии, методом цифровой радиографии . . . 48

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Ботвина Л. Р., Тютин М. Р., Александров А. П.** Гигацикловая уста-
лость зубчатого колеса турбокомпрессора . . . 54
- Матюнин В. М., Кудряков О. В., Варава В. Н., Марченков А. Ю.**
Микромеханика малых деформаций в металлических сплавах при ла-
зерном облучении . . . 66
- Корольков О. Е., Пахомов М. А., Столяров В. В.** Электропласти-
ческий эффект в титановых сплавах при их растяжении . . . 73

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

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

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

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

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

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

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

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

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

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

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

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

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

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселона, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
чл.-корр. РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

ПЛОВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

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

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель чл.-корр. РАН Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук
М. В. ГУБКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ,
проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук
Н. В. СКИБИЦКИЙ, проф. докт. физ.-мат. наук В. В. СТРИЖОВ, проф.
докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

№ 10 2022
VOL. 88

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia,
"Zavodskaya laboratoriya.
Dagnostika materialov"

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,
phone: +7 (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

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

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2022

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

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

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 25.10.2022
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Vershinin V. I., Abramova A. E.** Determination of the total content of similar substances using integrated indices or multivariate calibrations at a high intragroup selectivity of signals 5
- Bliznyuk U. A., Borshchegovskaya P. Yu., Bolotnik T. A., Ipatova V. S., Nikitchenko A. D., Chernyaev A. P., Khmelevsky O. Yu., Yurov D. S., Rodin I. A.** Monitoring the concentration of aldehydes in chicken meat during the storage period after treatment by accelerated electrons 13
- Dubin P. S., Yakimov I. S., Samoilo A. S., Ruzhnikov S. G., Bezrukova O. E., Zaloga A. N., Kirik S. D., Khlystov D. V.** Analytical approaches in the development of industry standard specimens of aluminum production electrolyte 20
- Kravtsova M. I., Truhanovich T. Yu., Vinokurova O. Yu.** Experience of using the evaluations of the repeatability and reproducibility in comparing test methods according to ISO 5725-6 "Accuracy (trueness and precision) of methods and measurement results. Part 6. Using precision values in practice" 30

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Gorbovets M. A., Marakhovskiy P. S., Vorobyov N. N., Gurevich Ya. M.** Study of temperature fields in samples of polymer materials using dynamic mechanical analysis 37
- Smirnova A. I., Mineev L. I., Gerasimov I. A., Golubeva M. A., Shilov M. A., Usol'tseva N. V.** Study of the electrophysical characteristics of plastic lubricants 43
- Mikhaylova N. A., Kosarina E. I., Demidov A. A., Suvorov P. V.** Radiation control of blanks manufactured using additive technology by digital radiography 48

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Botvina L. R., Tyutin M. R., Alexandrov A. P.** Gigacycle fatigue of the turbocharger gear wheel 54
- Matyunin V. M., Kudryakov O. V., Varavka V. N., Marchenkov A. Yu.** Micromechanics of small deformations in metal alloys under laser irradiation 66
- Korolkov O. E., Pakhomov M. A., Stolyarov V. V.** The electroplastic effect in titanium alloys under tension 73

Editorial Board:

Editor-in-chief

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

ALYMOV Mikhail I.,

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

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yuriy A.,

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

ISAEV Lev K.,

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

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

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

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

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

MATVIENKO Yuriy G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

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

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in-Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

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

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

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

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

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

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-5-12>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОДНОТИПНЫХ ВЕЩЕСТВ
С ПОМОЩЬЮ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ИЛИ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК ПРИ ВЫСОКОЙ
ВНУТРИГРУПОВОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ СИГНАЛОВ**

© Вячеслав Исаакович Вершинин*, Анастасия Евгеньевна Абрамова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия, 644077, г. Омск, пр. Мира, д. 55а;

*e-mail: vyvershinin@yandex.ru

*Статья поступила 1 июля 2022 г. Поступила после доработки 19 июля 2022 г.
Принята к публикации 27 июля 2022 г.*

Суммарное содержание (c_{Σ}) однотипных органических соединений обычно определяют, не разделяя эти соединения, а измеряя их обобщенные спектральные сигналы при одной или нескольких аналитических длинах волн. Возможность правильной оценки c_{Σ} при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов ранее не проверялась. Для проверки анализировали модельные гексановые растворы, одновременно содержащие моно-, би- и трициклические арены при c_{Σ} порядка 10^{-4} моль/дм³. При фиксированной длине волны молярные коэффициенты поглощения аренов с разным числом колец различаются на 2–3 порядка величины. Сопоставляли два варианта группового анализа: 1) измерение обобщенного сигнала аренов при 260 нм с последующим вычислением результата анализа по одномерной градуировке в пересчете на нафталин или антрацен; 2) измерение обобщенных сигналов при m длинах волн в области 250–290 нм с последующим расчетом результата по обращенной многомерной градуировке. Первый способ (расчет интегрального показателя) давал большие (по модулю) систематические погрешности, иногда превышающие 100 % отн. и не снижающиеся при варьировании длины волны и природы стандартного вещества. Второй способ дает более правильные результаты, и уже при $m = 11$ погрешности группового анализа не превышали 10 %. Таким образом, при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов групповой анализ можно и нужно проводить, используя обращенные многомерные градуировки. Установлено, что погрешности оценки c_{Σ} резко возрастают, если в пробе есть компоненты искомой группы, не учтенные при построении обращенной градуировки.

Ключевые слова: групповой анализ; однотипные вещества; ароматические углеводороды (арены); интегральные показатели; многомерные градуировки; внутригрупповая селективность; правильность результатов анализа.

**DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF SIMILAR SUBSTANCES
USING INTEGRATED INDICES OR MULTIVARIATE CALIBRATIONS
AT A HIGH INTRAGROUP SELECTIVITY OF SIGNALS**

© Viacheslav I. Vershinin*, Anastasiya E. Abramova

F. M. Dostoevsky Omsk State University, 55a, Mira prosp., Omsk, 644077, Russia; *e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Received July 1, 2022. Revised July 19, 2022. Accepted July 27, 2022.

The total content (c_{Σ}) of similar organic compounds is usually determined without their separation by measuring their generalized spectral signals at one or more analytical wavelengths (AW). The resulted estimates of c_{Σ} are approximately adequate if all the sensitivity coefficients of the substances (components of the desired group) are the values of the same order of magnitude. The possibility of a correct assessment of c_{Σ} with a strongly pronounced intragroup selectivity of signals has not been previously tested. Model hexane solutions of the known composition simultaneously containing mono-, bi-, and tricyclic arenes at c_{Σ} value about 10^{-4} mol/dm³ were analyzed to verify this variant of the group analysis. At a fixed wavelength, the values of molar absorptivity of arenes with different numbers of rings differ by 2–3 orders of magnitude. Two variants of group analysis were compared: 1) measurement of the generalized signal of arenes

at 260 nm with subsequent calculation of the result using univariate calibration in terms of naphthalene or anthracene; 2) measurement of generalized signals for several m wavelengths in the spectral region of 250 – 290 nm with subsequent calculation of the result using the inverted multivariate calibration. The first method (calculation of the integrated index) led to large systematic errors, sometimes exceeding 100 %rel. (in modulus) which appeared insensitive both to the wavelength and to the nature of the standard substance. The second method provided more correct results and even at $m = 11$ the errors of group analysis did not exceed 10%. Nevertheless, the errors in the estimation of c_{Σ} dramatically increased if the sample contains components (arenes) of the desired group that were not taken into account when constructing the inverted calibration. It is shown that with a strongly pronounced intragroup selectivity of signals, group analysis can and should be carried out using inverted multivariate calibrations.

Keywords: group analysis; similar substances; aromatic hydrocarbons (arenes); total (integrated) indices; multivariate calibrations; intragroup selectivity of signals; trueness of analysis.

Введение

Суммарное содержание одготипных органических соединений (c_{Σ}) часто определяют спектрометрическими методами, не разделяя эти соединения и не рассчитывая их индивидуальные концентрации. Примерами могут служить методики определения аренов в бензинах, фенолов в сточных водах, белков в биологических жидкостях, биоантиоксидантов в винах и т.п. В ходе анализа измеряют оптическую плотность (A_{Σ}) раствора пробы при некоторой аналитической длине волны (АДВ) или при нескольких разных АДВ.

Результат группового анализа рассчитывают одним из двух альтернативных способов. Обычно по растворам стандартного вещества ($X_{\text{ст}}$) строят одномерную градуировку и с ее помощью по величине A_{Σ} рассчитывают интегральный показатель (ИП, total index) [1]. В качестве $X_{\text{ст}}$ обычно используют вещество той же группы, определяемое со средней чувствительностью. При правильном выборе $X_{\text{ст}}$ величина ИП, выраженная в пересчете на $X_{\text{ст}}$ (c^*), приблизительно равна искомой величине c_{Σ} [2]. Хотя анализ реальных объектов с помощью ИП нередко дает неточные результаты [3 – 5], эти методики включены в нормативные документы (например, [6]) и широко применяются в анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и биологических объектов [7 – 9].

Очень перспективен новый способ оценки c_{Σ} , основанный на применении обращенных многомерных градуировок (multivariate calibrations) [10 – 12]. Они связывают суммарное содержание компонентов искомой группы с их обобщенными аналитическими сигналами, измеренными при m разных АДВ. Этот способ обычно обеспечивает большую точность результатов, чем расчет ИП [13, 14], но требует больших затрат труда и времени на приготовление множества модельных смесей, необходимых для построения градуировки. Тем не менее этот способ все чаще применяют в анализе реальных объектов, в частности,

при определении алканов, нафтенон и аренов в бензинах по экспрессной методике [15].

Оба варианта группового анализа (ГА) были разработаны, исходя из предположения о близости спектров поглощения всех компонентов искомой группы. Однако нередко коэффициенты чувствительности при определении этих компонентов при фиксированной АДВ сильно различаются. Примером могут быть сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий, одновременно содержащие моноциклические арены (25 – 30 % масс. от суммы всех УВ), бициклические арены (10 – 20 %), а также трициклические и полициклические арены (до 6 %) [16]. По литературным данным молярные коэффициенты поглощения (ϵ , л/(моль · см)) аренов с разным числом циклов сильно различаются. Так, в области 250 – 255 нм значения ϵ для спиртовых растворов бензола составляют $2,3 \cdot 10^2$, для дифенила — $1,4 \cdot 10^4$, для антрацена — $1,9 \cdot 10^5$ [17]. Естественно, различия проявляются и при использовании других растворителей. По нашим данным гексановые растворы моноциклических аренов при 260 нм характеризуются значениями ϵ , не превышающими $5 \cdot 10^2$, тогда как для би- и трициклических аренов эти молярные коэффициенты составляют 10^4 – 10^5 . Для индивидуальных аренов с одинаковым числом циклов значения ϵ различаются в меньшей степени (как правило, в 2 – 3 раза), причем различия статистически значимы.

Внутригрупповая селективность аналитических сигналов облегчает раздельное определение индивидуальных аренов, но затрудняет оценку их суммарного содержания. Возможность правильной оценки c_{Σ} при сильно выраженной внутригрупповой селективности ранее не исследовалась. Экспериментальная проверка этой возможности была целью данной работы. Следовало также установить, какой из вариантов ГА (расчет ИП или построение обращенных многомерных градуировок) дает более правильные результаты группового анализа при высокой внутригрупповой селективности сигналов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В ходе эксперимента использовали десять индивидуальных аренов, содержащих от 1 до 3 бензольных колец (табл. 1). Их растворы в *n*-гексане готовили по точным навескам реактивов (хч) без дополнительной очистки. Модельные смеси (*n*-гексановые растворы, одновременно содержащие от 2 до 5 индивидуальных аренов) также готовили по точным навескам реактивов. В случае необходимости исходные растворы или модельные смеси разбавляли в 10 или 100 раз непосредственно перед измерением оптической плотности.

Суммарные концентрации аренов в модельных смесях составляли от 40 до 400 мкмоль/л, молярные соотношения разных аренов в единичной смеси не превышали 10:1. Как правило, моноциклические арены, слабо поглощающие в УФ-области спектра, вводили в избытке по отношению к сильно поглощающим би- и трициклическим аренам. Это соответствует составу реальных смесей аренов в природных и сточных водах.

Двенадцать таких смесей составляли обучающую выборку, их применяли для построения многомерных градуировок, а также для выбора $X_{ст}$ и АДВ. В состав этих смесей в разных сочетаниях входили 6 индивидуальных аренов (табл. 2). В состав тест-выборки входили 10 других смесей. Шесть из них дополнительно содержали арены, не входившие в состав смесей из обучающей выборки (Б, ЭБ, К, МА). Состав некоторых из этих смесей также приведен в табл. 2.

Методы исследования. Спектры поглощения всех приготовленных растворов регистрировали с использованием спектрофотометра СФ-2000 в кварцевых кюветах ($l = 1,00$ см) в диапазоне длин волн 220 – 400 нм, проводя измерения с шагом 1 нм. Раствор сравнения — чистый *n*-гексан. Значения оптических плотностей фотометрируемых растворов при выбранных АДВ входили в интервал от 0,1 до 1,0 и имели хорошую сходимость: при повторном измерении оптической плотности одного раствора $S_r < 1\%$, при повторном приготовлении растворов $S_r < 3\%$. Одно-

Таблица 1. Индивидуальные арены, использованные при проведении эксперимента

Table 1. Individual arenes used in the experiment

Число колец	Арен	Условное обозначение	Брутто-формула	Способ применения	
				Построение модели	Проверка модели
1	Бензол	Б	C_6H_6	—	+
	Толуол	Т	C_7H_8	+	+
	Этилбензол	ЭБ	C_8H_{10}	—	+
	Триметилбензол (мезитилен)	М	C_9H_{12}	+	+
	Изопропилбензол (кумол)	К	C_9H_{12}	—	+
2	Нафталин	Н	$C_{10}H_8$	+	+
	Дифенил	Д	$C_{12}H_{10}$	+	+
3	Антрацен	А	$C_{14}H_{10}$	+	+
	Фенантрен	Ф	$C_{14}H_{10}$	+	+
	9-Метилантрацен	МА	$C_{15}H_{12}$	—	+

Таблица 2. Индивидуальный состав некоторых модельных смесей

Table 2. Individual composition of some model mixtures

Тип выборки	Номер смеси	Число аренов	Концентрации отдельных аренов, мкмоль/л									C_{Σ} , мкмоль/л
			Б	Т	ЭБ	М	К	Н	Д	А	Ф	
Обучающая выборка	3	2	—	—	—	—	—	—	10	40	—	50
	5	3	—	100	—	—	—	40	—	—	10	150
	7	4	—	100	—	100	—	—	10	—	10	220
	9	4	—	100	—	100	—	20	—	20	—	240
	12	5	—	—	—	100	—	10	10	20	10	150
Тест-выборка	17	4	100	—	—	—	100	—	10	—	10	220
	19	4	—	—	100	—	100	10	10	—	—	220
	21	5	—	—	—	100	100	—	10	20	10	240
	22	5	100	100	—	100	—	20	—	20	—	340

мерные градуировки строили по 5–6 растворам индивидуальных аренов с известными концентрациями при трехкратном измерении и усреднении значений оптической плотности. Градуировочные функции вида $A = a + kC$ рассчитывали методом МНК, пользуясь программным пакетом Microsoft Excel. Параметр T (отношение максимального и минимального значений k для всех исследованных аренов при заданной АДВ) характеризует внутригрупповую селективность сигналов:

$$T = k_{\max}/k_{\min}. \quad (1)$$

Определяя арены в модельных смесях с помощью ИП, результат (c^*) выражали в пересчете на нафталин или антрацен по одномерным градуировкам, построенным при 260 нм.

Обращенные многомерные градуировки строили с помощью программного пакета Microsoft Excel:

$$c_{\Sigma i} = \sum_{j=1}^m b_j A_{ij}, \quad (2)$$

где $c_{\Sigma i}$ — суммарная концентрация аренов в i -й смеси; A_{ij} — оптическая плотность i -й смеси при j -й АДВ.

Исходными данными были значения оптической плотности смесей из обучающей выборки, измеренные при m АДВ в области 240–290 нм. Суммирование проводили по всем АДВ, их число в ходе эксперимента целенаправленно менялось от 4 до 11. Так, при $m = 4$ оптические плотности каждой смеси измеряли при 240, 255, 270 и 285 нм. Программа решает переопределенную систему из 12 линейных уравнений методом наименьших квадратов относительно регрессионных коэффициентов b_j . В литературе по хемометрике этот способ построения градуировок называют алгоритмом OLS [10]. Найденные и округленные до 4 значащих цифр значения регрессионных коэффициентов подставляли в формулу (2), получая искомую градуировку. В частности, при $m = 4$ получили градуировку

$$\begin{aligned} c^* = & -36,00A_{240} + 189,0A_{255} - \\ & -141,4A_{270} + 409,5A_{285}. \end{aligned} \quad (3)$$

Таким же образом при других наборах АДВ получали более сложные градуировки, например, включающие 6 или 11 слагаемых. Подставляя в полученные формулы значения оптических плотностей анализируемых смесей при разных АДВ, получали оценки суммарного содержания аренов (значения c^*).

Оценка погрешностей. Статистическую обработку результатов проводили по алгоритму Стьюдента ($n = 3$; $P = 0,95$). Погрешности анализа единичных смесей находили по формуле:

$$\delta c(\%) = 100(c^* - c_{\Sigma})/c_{\Sigma}. \quad (4)$$

Обобщенную погрешность группового анализа t однотипных смесей, входящих в обучающую или тест-выборку, характеризовали, как это принято в работах по хемометрике [10], параметрами RMSEC (root mean squared error of calibration) или RMSEP (root mean squared error of prediction). Обобщенные погрешности выражали в мкмоль/л, а также в % от среднего содержания аренов в наборе из t смесей. Оба параметра рассчитывали по одной и той же формуле:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{t} \sum_{i=1}^t (c^* - c_{\Sigma})^2}, \quad (5)$$

но RMSEC характеризует адекватность модели применительно к смесям из обучающей выборки, а RMSEP — к смесям из тест-выборки.

Сопоставление обобщенных погрешностей для разных вариантов ГА позволяло выбрать лучший способ расчета результатов. Тот же прием использовали для подбора АДВ, выбора стандартного вещества и оптимизации числа АДВ.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения и выбор АДВ. Зарегистрированные спектры поглощения всех исследованных аренов приблизительно соответствуют литературным данным (см. [17]) и поэтому в данной статье не приведены. Положения максимумов в спектрах поглощения разных аренов несколько различаются, но все они лежат в области длин волн 250–270 нм. В этой области отклонения от аддитивности (ΔA) для подавляющего большинства смесей были статистически незначимыми, т.е. выполнялось неравенство

$$|A_{\Sigma} - \Sigma A_i| = \Delta A < 3S. \quad (6)$$

Небольшие отклонения от аддитивности наблюдались только при очень низкой или очень высокой оптической плотности растворов, когда снижалась точность измерений.

Одномерные градуировочные графики для всех аренов строили при 250, 260 и 270 нм. Все они оказались прямолинейными ($r > 0,99$) и проходящими через начало координат. Для аренов с одинаковым числом бензольных колец угловые коэффициенты (т.е. найденные методом МНК значения k) оказались величинами одного порядка. Как и молярные коэффициенты поглощения,

Таблица 3. Характеристики одномерных градуировок вида $A = a + kC$ при 260 нм**Table 3.** Characteristics of univariate calibrations $A = a + kC$ for 260 nm

Число колец	Арен	Область линейности, моль/л	Коэффициент корреляции, r	Угловой коэффициент, k	$C_{\min}$, моль/л
1	Б	$10^{-4} - 10^{-2}$	0,993	0,0057	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	Т	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,0165	$3,8 \cdot 10^{-5}$
	ЭБ	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,0176	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	М	$10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,0153	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	К	$5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$	0,994	0,0328	$2,0 \cdot 10^{-5}$
2	Н	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,998	0,622	$1,2 \cdot 10^{-6}$
	Д	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	0,999	1,721	$3,1 \cdot 10^{-7}$
3	А	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	0,992	1,435	$2,5 \cdot 10^{-7}$
	Ф	$10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	0,998	3,841	$8,6 \cdot 10^{-8}$
	МА	$10^{-6} - 10^{-5}$	0,991	3,963	$1,9 \cdot 10^{-7}$

значения k сильно менялись при изменении числа колец (табл. 3). При 260 нм с наибольшей чувствительностью определяется 9-метилантрацен, с наименьшей — бензол. Параметр T при 260 нм близок к $7 \cdot 10^2$, а при 250 и 270 нм — еще выше, поэтому в дальнейшем интегральные показатели рассчитывали при $\lambda = 260$ нм. Пределы обнаружения разных аренов при этой длине волны существенно различаются. Статистическая обработка данных показала, что концентрации индивидуальных арен в их модельных растворах определяются по соответствующим одномерным градуировочным графикам с хорошей точностью ($\delta C < 5\%$; $S_r < 3\%$), причем выборочные дисперсии однородны.

Выбор стандартного вещества и определение ИП. Суммарное содержание арен в модельных смесях можно определять в пересчете на любой индивидуальный арен. Результаты анализа смесей из обучающей выборки, выраженные в пересчете на один из моноциклических арен, оказались сильно завышенными (иногда в десятки раз). В пересчете на любой из би- или трициклических арен они были, как правило, заниженными. Относительно меньшие (по модулю) систематические погрешности наблюдались при использовании в качестве $X_{\text{ст}}$ нафталина или антрацена (табл. 4), но и в этих случаях погрешности были недопустимо велики, иногда превышая 100 % по модулю.

Величина RMSEC составляла 50 – 60 % от среднего содержания арен ($c_{\Sigma\text{ср}}$). Ни изменение длины волны, ни варьирование природы стандарта не позволили снизить погрешности оценки суммарного содержания арен в виде ИП. Отметим, что суммарное содержание моноциклических арен в их смесях (в отсутствие тяжелых арен) удается определять гораздо точнее [13], так как внутригрупповая селективность сигналов в этой узкой группе слабо выражена ($T < 7$).

Таким образом, рассчитывать интегральные показатели при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов не следует, этот способ группового анализа дает хорошие результаты только при сравнительно низких значениях T . Более перспективным вариантом представляется переход к использованию многоволновой спектроскопии и обращенных многомерных градуировок.

Применение обращенных многомерных градуировок. Групповой анализ модельных смесей проводили с использованием разных обращенных градуировок, построенных для 4, 6 или 11 АДВ. Все АДВ относились к одному и тому же

Таблица 4. Результаты и погрешности оценки суммарного содержания арен в модельных смесях в виде ИП в пересчете на нафталин (Н) и антрацен (А)**Table 4.** Estimates and the errors of estimates of the total content (δc) of arenes in model mixtures (c^* , total indices in terms of naphthalene and anthracene)

Номер смеси	c_{Σ} , мкмоль/л	c^* , мкмоль/л		δc , %	
		Н	А	Н	А
1	140	48,4	63,4	–65,5	–54,7
2	110	56,4	74,9	–48,7	–31,9
3	50	72,1	97,4	44,3	94,7
4	40	104,3	143,3	160,7	258,2
5	150	100,1	137,3	–33,3	–8,5
6	150	92,7	126,8	–38,2	–15,5
7	220	99,0	135,7	–55,0	–38,3
8	140	110,1	151,5	–21,4	8,2
9	240	54,5	72,1	–77,3	–70,0
10	240	115,4	159,1	–51,9	–33,7
11	240	114,9	158,4	–52,1	–34,0
12	150	122,4	169,2	–18,4	12,8
RMSEC, мкмоль/л				92,9	76,4
RMSEC, % от $c_{\Sigma\text{ср}}$				59,6	49,0

спектральному диапазону 240 – 290 нм и были размещены в нем с постоянным шагом. Обычно точность предсказания суммарных содержаний растет по мере увеличения числа АДВ, т.е. по мере усложнения математической модели [14]. Эта закономерность наблюдалась и в данном случае (табл. 5).

Из приведенных данных видно, что при $m = 4$ единичные погрешности группового анализа были примерно такими же, как при расчете ИП, а обобщенная погрешность RMSEC — немного меньше (порядка 40 % от $c_{\Sigma\text{ср}}$). При $m = 6$ единичные погрешности были существенно меньше, чем при расчете ИП, а обобщенная погрешность — порядка 27 % от $c_{\Sigma\text{ср}}$. Повышение m до 11 сильно снизило единичные погрешности (по модулю они не превышали 10 %), а обобщенная погрешность составила всего 5 % от $c_{\Sigma\text{ср}}$. Примерно такие же результаты были получены при определении суммарного содержания аренов

в смесях из тест-выборки, не содержащих «посторонних» аренов, т.е. соединений, не учтенных при построении модели. Таким образом, при достаточно большом объеме исходных данных (11 АДВ) применение обращенных градуировок позволяет достаточно точно определять суммарное содержание тех аренов, которые были использованы при построении математической модели.

Влияние посторонних аренов. Системы с сильно выраженной внутригрупповой селективностью сигналов должны быть очень чувствительны к индивидуальному составу пробы. При изучении аналитических возможностей многомерных градуировок было установлено, что присутствие в пробе компонентов искомой группы, не учтенных при построении модели («посторонних» компонентов), приводит к росту систематических погрешностей группового анализа даже при слабо выраженной внутригрупповой селективности сигналов [13]. В ходе настоящего исследе-

Таблица 5. Результаты (c^*) и погрешности (δc) оценки суммарного содержания аренов в модельных смесях по многомерным градуировкам при разном числе АДВ

Table 5. Estimates of the total content of arenes in model mixtures (c^*) obtained using multivariate calibrations for different number of wavelengths and the errors of estimates (δc)

Номер смеси	c_{Σ} , мкмоль/л	c^* , мкмоль/л			δc , %		
		$m = 4$	$m = 6$	$m = 11$	$m = 4$	$m = 6$	$m = 11$
1	140	87,2	145,1	144,0	-37,7	3,7	2,9
2	110	101,8	102,5	112,5	-7,5	-6,8	2,3
3	50	106,1	32,5	53,8	112,2	-35,0	7,6
4	40	71,9	57,5	37,6	79,8	43,8	-6,1
5	150	185,6	132,3	157,2	23,7	-11,8	4,8
6	150	159,9	130,1	144,0	6,6	-13,3	-4,0
7	220	150,5	155,5	229,1	-31,6	-29,3	4,2
8	140	173,4	163,3	142,5	23,9	16,6	1,8
9	240	117,6	197,1	235,7	-51,0	-17,9	-1,8
10	240	178,9	191,7	220,2	-25,5	-20,1	-8,2
11	240	181,4	244,2	246,5	-25,4	1,8	2,7
12	150	197,0	201,5	150,5	31,3	34,3	0,3
RMSEC, мкмоль/л					67,0	42,5	7,5
RMSEC, % от $c_{\Sigma\text{ср}}$					42,9	27,3	4,8

Таблица 6. Обобщенные погрешности группового анализа смесей, содержащих посторонние арены и без них, при разных способах оценки суммарного содержания аренов

Table 6. Generalized errors of the group analysis of mixtures containing (or not containing) extraneous arenes obtained using different methods of estimating their total content

Тип анализируемых смесей	Пересчет на $X_{\text{ст}}$		По обращенной градуировке		
	Нафталин	Антрацен	$m = 4$	$m = 6$	$m = 11$
Обучающая выборка (без посторонних аренов)	59,6	49,0	42,9	27,3	4,8
Тест-выборка (с посторонними аренами)	74,9	66,2	65,2	55,6	79,4

Примечание. Приведены значения RMSEC (для обучающей выборки) и RMSEP (для тест-выборки), выраженные в % от среднего содержания аренов в соответствующих смесях.

дования этот эффект должен был проявляться еще сильнее. Для проверки в состав некоторых смесей из тест-выборки целенаправленно вводили посторонние соединения — как моно-, так и трициклические арены (см. табл. 2). Это привело к резкому росту систематических погрешностей (табл. 6) независимо от способа расчета c^* , выбора стандартного вещества или числа АДВ.

Вопрос о влиянии посторонних веществ на результаты группового анализа требует более детального изучения. Однако уже сейчас понятно, что такое влияние сильнее проявляется при использовании многомерных градуировок. Очевидно, при высокой внутригрупповой селективности сигналов следует заранее установить, какие из компонентов искомой группы доминируют в будущих объектах анализа. Именно эти соединения следует вводить в состав модельных смесей при построении многомерной градуировки. Если же установить типовой качественный состав исследуемых объектов невозможно, следует перейти к другому (менее селективному) способу измерения обобщенных сигналов или отдельному определению компонентов.

Заключение

Сопоставление результатов группового анализа модельных смесей моно-, би- и трициклических аренов позволяет сделать следующие обобщения и рекомендации.

При сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов ($T \approx 10^2 - 10^3$) традиционный способ спектрометрической оценки суммарного содержания однотипных соединений в виде интегрального показателя может приводить к недопустимо высоким систематическим погрешностям. Этот способ группового анализа требует нивелирования коэффициентов чувствительности.

Групповой анализ объектов с сильно выраженной внутригрупповой селективностью сигналов можно и нужно проводить, используя обращенные многомерные градуировки, построенные по результатам измерения обобщенных сигналов при достаточно большом числе АДВ. Определить суммарное содержание моно-, би- и трициклических аренов с точностью $\pm 10\%$ удастся, измеряя светопоглощение исследуемой пробы при 11 АДВ.

Для точной оценки суммарного содержания однотипных компонентов пробы в условиях внутригрупповой селективности сигналов надо, чтобы при построении обращенной многомерной градуировки смеси из обучающей выборки содержали тот же набор компонентов, что и пробы. Присутствие в пробе «посторонних» соединений, не учтенных при построении градуировки, ведет

к недопустимо большим погрешностям группового анализа независимо от числа используемых АДВ.

Эти выводы и рекомендации следует учитывать не только при спектрометрическом определении суммы аренов, но и при разработке и оптимизации других методик группового анализа, в частности, методик анализа природных и сточных вод.

Финансирование

Представленные в статье результаты получены при поддержке Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского в рамках проекта «Развитие методов структурно-группового анализа объектов сложного состава без разделения их компонентов».

Благодарности

Авторы благодарят д.х.н. И. В. Власову за консультации при выполнении эксперимента и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baena J. R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 9. P. 641 – 646. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
2. Вершинин В. И. Формирование групп и выбор стандартных веществ при определении суммарных содержаний однотипных соединений в виде интегральных показателей / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 9. С. 816 – 826. DOI: 10.7868/S0044450217090031
3. Тропынина Л. В., Карташова А. В., Жилина И. В., Романов П. В. Достоверность и информативность показателя «Фенольный индекс» / Методы оценки соответствия. 2012. № 12. С. 27 – 30.
4. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Латышова В. З. Достоверность оценки загрязненности вод нефтяными углеводородами и фенолами с помощью интегральных показателей / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 545 – 551. DOI: 10.7868/S0044450218070095
5. Кленкин А. А., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 31 – 35.
6. ГОСТ 51797–2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. — М.: Госиздат России, 2008. — 15 с.
7. Vershinin V. I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review / Talanta. 2015. Vol. 131. N 1. P. 292 – 300. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.102
8. Антонова Т. В., Вершинин В. И., Иванова В. А., Шилигин П. В. К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 343 – 349.
9. Цюпко Т. Г., Петракова И. С., Бриленок Н. С. и др. Определение суммарного содержания антиоксидантов методом FRAP / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 287 – 298.
10. Brereton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/b003805i
11. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — in practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design. 5th Edition. — Woodbridge, USA: Camo Process AS, 2004. — 588 p.

12. Власова И. В., Вершинин В. И. Спектрометрическое определение суммарного содержания однотипных аналитов с помощью обращенных многомерных градуировок / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 1032 – 1039. DOI: 10.31857/S0044450222110159
13. Антонова Т. В., Вершинин В. И., Власова И. В. Экстракционно-спектрометрическое определение суммарного содержания аренов в сточных водах / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 7. С. 603 – 611. DOI: 10.31857/S0044450221070045
14. Vershinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. N 1. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
15. Вершинин В. И., Коптева Е. В., Троицкий В. В. Определение суммарных содержаний парафинов, нафтен и аренов по светопоглощению бензинов в ближней ИК-области / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 11. С. 10 – 15.
16. Поконова Ю. В. Нефть и нефтепродукты. — СПб.: Мир и семья, 2003. — 904 с.
17. Клар Э. Полициклические углеводороды: в 2 т. Т. 1. — М.: Химия, 1971. — 455 с.
- ecosystems / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 2. P. 31 – 35 [in Russian].
6. RF State Standard GOST 51797–2001. Drinking Water. Method for Determination of Oil Products Content. — Moscow: Standartinform, 2010. — 15 p. [in Russian].
7. Vershinin V. I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review / Talanta. 2015. Vol. 131. N 1. P. 292 – 300. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.102
8. Antonova T. V., Vershinin V. I., Ivanova V. A., Shiligin P. V. To the problem of precision spectrophotometric assessments of the total content of phenols / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 4. P. 343 – 349 [in Russian].
9. Tsyupko T. G., Petrakova I. S., Brilenok N. S. Determination of total content antioxidants by FRAP assay / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 3. P. 287 – 298 [in Russian].
10. Breerton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/b003805i
11. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — in practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design (5th Edition). — Woodbridge, USA: Camo Process AS, 2004. — 588 p.
12. Vlasova I. V., Vershinin V. I. Spectrometric determination of the total concentration of similar analytes using inverted multivariate calibrations / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 11. P. 1419 – 1425. DOI: 10.1134/S1061934822110156
13. Antonova T. V., Vershinin V. I., Vlasova I. V. Extraction-spectrometric determination of total concentration of arenes in wastewater / J. Anal. Chem. 2021. Vol. 76. N 7. P. 815 – 823. DOI: 10.1134/S1061934821070042
14. Vershinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. N 1. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
15. Vershinin V. I., Kopteva E. V., Troitskii V. V. Determination of total contents of paraffins, naphthenes and arenes by gasoline absorbance measuring in near infra-red region / Zavod. Lab., Diagn. Mater. 2005. Vol. 71. N 11. P. 10 – 15 [in Russian].
16. Pokonova Yu. V. Oil and oil products. — St. Petersburg: Mir i sem'ya, 2003. — 904 p. [in Russian].
17. Clar E. Polycyclic hydrocarbons. — London, New York: Academic Press, 1964. Vol. 1. — 468 p.

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-13-19>

МОНИТОРИНГ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЬДЕГИДОВ В МЯСЕ КУРИЦЫ В ТЕЧЕНИЕ ПЕРИОДА ХРАНЕНИЯ ПОСЛЕ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

© Ульяна Александровна Близнюк^{1,2*}, Полина Юрьевна Борщеговская^{1,2}, Тимофей Александрович Болотник³, Виктория Сергеевна Ипатова², Александр Денисович Никитченко¹, Александр Петрович Черняев^{1,2}, Олег Юрьевич Хмелевский¹, Дмитрий Сергеевич Юров², Игорь Александрович Родин^{3,4}

¹ Физический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2; *e-mail: uabliznyuk@gmail.com

² Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

³ Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

⁴ Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), кафедра эпидемиологии и доказательной медицины, Россия, 119435, Москва, ул. Б. Пироговская, д. 2, стр. 2.

*Статья поступила 1 августа 2022 г. Поступила после доработки 1 августа 2022 г.
Принята к публикации 25 августа 2022 г.*

Радиационный метод пищевой обработки позволяет решать ряд проблем пищевой промышленности, включая подавление патогенной микробной обсемененности, сохранение пищевой ценности продукта, а также увеличение сроков его хранения. Данный метод обработки в сочетании с высокочувствительным методом газовой хромато-масс-спектрометрии позволяет выявлять биохимические маркеры радиационной обработки в мясных продуктах с небольшим содержанием жира, таких как курица и индейка. В данной работе представлены результаты исследования зависимости содержания летучих органических соединений в охлажденном мясе курицы, обработанном ускоренными электронами с энергией 1 МэВ в дозах от 250 Гр до 20 кГр, в течение двух недель хранения. Определение летучих органических соединений в облученных и контрольных образцах продукции проводили на 0-е, 1-е, 4-е, 6-е, 8-е, 11-е и 13-е сутки после радиационной обработки. Отмечен общий характер поведения концентраций альдегидов, идентифицированных в обработанных излучением образцах мяса птицы, а именно, гексаналя, гептаналя и пентаналя, в течение двух недель хранения продукции. Установлено возрастание концентрации альдегидов в образцах, обработанных в дозах от 500 Гр до 10 кГр, на 1 – 4-е сутки после облучения. Выявлено, что с увеличением дозы облучения время накопления альдегидов в облученном мясе сдвигается в сторону меньшего периода хранения продукции. Таким образом, альдегиды возможно рассматривать как потенциальные маркеры радиационной обработки мяса курицы в течение первых четырех суток после проведения облучения.

Ключевые слова: радиационная обработка продуктов питания; мясо курицы; ускоритель электронов; парофазный анализ; газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС); летучие органические соединения; альдегиды.

MONITORING THE CONCENTRATION OF ALDEHYDES IN CHICKEN MEAT DURING THE STORAGE PERIOD AFTER TREATMENT BY ACCELERATED ELECTRONS

© Ulyana A. Bliznyuk^{1,2*}, Polina Yu. Borshchegovskaya^{1,2}, Timofey A. Bolotnik³, Victoria S. Ipatova², Alexander D. Nikitchenko¹, Alexander P. Chernyaev^{1,2}, Oleg Yu. Khmelevsky¹, Dmitry S. Yurov², Igor A. Rodin^{3,4}

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1-2, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: uabliznyuk@gmail.com

² Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Russia, 1-2, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.

³ Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.

⁴ I. M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Sechenov University), Department of Epidemiology and Evidence-Based Medicine, 2-2, B. Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia.

Received August 1, 2022. Revised August 1, 2022. Accepted August 25, 2022.

A method of food radiation treatment can address a number of problems in the food industry, including the suppression of pathogenic microbial contamination, preservation of the nutritional value of the product, and extension of the food shelf life. When combined with a highly sensitive gas chromatography-mass spectrometry, the method provides detection of biochemical markers of radiation processing in meat products with a low content of fat, such as chicken and turkey. We present the results of studying the dependence of the content of volatile organic compounds in chilled chicken meat treated with 1 MeV accelerated electrons in a dose range from 250 Gy to 20 kGy during two weeks of storage. Concentrations of volatile organic compounds in the irradiated and control samples of food samples were determined on the zeroth, 1st, 4th, 6th, 8th, 11th and 13th days after irradiation. Concentrations of aldehydes, namely, hexanal, heptanal, and pentanal identified in poultry meat samples exposed to radiation demonstrated a similar behavior during two weeks of product storage. Samples exposed to irradiation in a dose range from 500 Gy to 10 kGy exhibited an increase in the aldehyde content on days 1 – 4 after irradiation. It is shown that the time of aldehydes accumulation in irradiated meat shifts towards a shorter period of the product storage with an increase in the dosage of irradiation. Thus, aldehydes can be considered potential markers of the radiation treatment of chicken meat during the first four days after irradiation.

Keywords: radiation treatment of food; chicken meat; electron accelerator; headspace analysis; gas chromatography mass spectrometry (GC-MS); volatile organic compounds; aldehydes.

Введение

Согласно данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (Food and Agricultural Organization) одной из глобальных проблем агропромышленного сектора экономики являются потери сельскохозяйственной и пищевой продукции, вызванные ее бактериальным загрязнением и достигающие 30 % от общего объема производимых продуктов питания [1].

Все более широкое применение находит радиационный метод обработки продуктов питания и сельскохозяйственного сырья в целях предотвращения потерь продукции на этапах хранения и транспортировки, продления сроков хранения и обеспечения ее санитарно-эпидемиологической безопасности [2 – 4]. Во всем мире отмечается повышенный интерес к использованию радиационных технологий в агропромышленном комплексе в связи с активным переходом от традиционных неэкологичных методов химической обработки к инновационным «зеленым технологиям» [5].

Существующие международные стандарты ISO/ASTM^{1–5} [6] предписывают выбор источников ионизирующего излучения, а также максимальный энергетический предел обработки (для ускоренных электронов — до 10 МэВ, для тормозного излучения — до 5 МэВ) и поглощенную дозу (до 10 кГр — в Европе, Азии и России, до 20 кГр — в США). Многочисленными исследованиями показано, что дозы до 1 кГр оптимальны

для стимуляции семян, задержки прорастания корнеплодов и луковиц, уничтожения насекомых-вредителей и т.д.; обработку в дозах от 1 до 7 кГр рекомендуется применять для инактивации болезнетворной микрофлоры и увеличения сроков годности охлажденной продукции, а также фруктов и овощей; дозы от 5 до 10 кГр позволяют снизить численность микроорганизмов в сухих продуктах [7 – 9].

Несоблюдение технологических режимов обработки, а также рекомендуемых стандартами и научными исследованиями эффективных диапазонов доз [8, 10] для каждой категории продукции может привести к ухудшению ее структурных и органолептических свойств. Эти изменения связаны со свободно-радикальными химическими реакциями, активно протекающими в продукции после радиационной обработки, и реакциями деструкции белков, жиров, углеводов и т.д.

В литературе обсуждаются различные методики определения жирно-кислотного состава мясных продуктов питания и регистрации в них новообразовавшихся летучих химических соединений после воздействия ионизирующего излучения [11]. Наиболее универсальным методом идентификации летучих соединений в облученных продуктах, содержащих влагу, жировую и белковую фракции, является метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией

¹ ISO 14470:2011. Food irradiation. Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food.

² ISO/ASTM 51818:2013. International organization for standardization, American society for testing and materials. Practice for dosimetry in an electron beam facility for radiation processing at energies between 80 and 300 keV.

³ ISO/ASTM 51649:2015. International organization for standardization, American society for testing and materials. Practice for dosimetry in an electron beam facility for radiation processing at energies between 300 keV and 25 MeV.

⁴ ISO/ASTM 51608:2015. International organization for standardization, American society for testing and materials. Practice for dosimetry in an X-ray (bremsstrahlung) facility for radiation processing at energies between 50 keV and 7.5 MeV.

⁵ ISO/ASTM 51702:2013. International organization for standardization, American society for testing and materials, Practice for dosimetry in gamma irradiation facilities for food processing.

(ГХ-МС) [12 – 16], позволяющий с высокой эффективностью проводить разделение и определение близких по молекулярной массе соединений. При этом наблюдаются схожие тенденции в поведении летучих органических соединений в мясной и рыбной продукции, а именно, возрастание концентрации альдегидов с увеличением дозы облучения [9, 17, 18]. В исследованиях, содержащих органолептический анализ облученной продукции из мяса птицы, отмечается, что именно возрастание концентрации альдегидов и серосодержащих соединений является наиболее значимым при формировании специфического запаха мясной продукции [15 – 21].

Для выработки рекомендаций по проведению радиационной обработки продукта необходимо исследование химических изменений в нем в течение длительного периода хранения после обработки [18, 22].

Цель данной работы заключалась в определении летучих органических соединений в охлажденном мясе птицы после облучения ускоренными электронами в дозах от 0,25 до 20 кГр в течение двух недель хранения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны свежие охлажденные грудки кур, забитых за сутки до проведения эксперимента, в количестве 10 штук. Опытные образцы хранили в холодильной камере при температуре 4 °С. Образцы куриной грудки массой $0,5 \pm 0,1$ г помещали в пластиковые микроцентрифужные пробирки типа Эппендорф объемом 2 мл.

Облучение образцов проводили с использованием ускорителя электронов непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001, разработанного Научно-исследовательским институтом ядерной физики (НИИЯФ МГУ) имени Д. В. Скобелыцына. При проведении обработки ток пучка варьировали от 0,1 до 3 мА, максимальная энергия электронов составляла 1 МэВ.

Шесть образцов толщиной не более 3 мм в микроцентрифужных пробирках выкладывали на дюралюминиевую пластину, расположенную на расстоянии 12 см от выхода пучка электронов в соответствии со схемой облучения, описанной в работе [23]. Образцы продукции облучали в дозах 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 и 20 кГр. Для контроля поглощенной дозы использовали стандартные образцы поглощенной дозы СО-ПД(Э)1/10 и СО-ПД(Ф)Р5/50 [24]. Для оценки однородности распределения дозы в образцах курицы проводили моделирование на основе метода Монте-Карло с помощью программного инструментария Geant4 [25]. Однородность облучения, равная от-

ношению максимальной дозы к минимальной в объеме образца, составляла не менее 80 %.

После облучения образцы хранили в холодильной камере при 3 – 4 °С в течение 14 суток. Определение летучих органических соединений в облученных и контрольных образцах проводили на 0-е, 1-е, 4-е, 6-е, 8-е, 11-е и 13-е сутки после облучения методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Для этого исследуемые образцы массой 2 г помещали в вialу для парового анализа, добавляли 2 мл раствора хлорида натрия (3 % масс.) в деионизованной воде, герметично закрывали и помещали в ультразвуковую ванну, где экстрагировали определяемые соединения в течение 30 мин. Затем образцы термостатировали 10 мин при 95 °С и 1 мл паровой фазы образца вводили в хроматограф.

Для определения летучих органических соединений использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония), снабженный автоматическим устройством ввода паровой фазы HT200H Headspace Autosampler (HTA, Италия). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения GCMSsolution, идентификацию компонентов осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 2008 (NIST 08).

Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку VF-624 MS (60 м × 0,32 мм × 1,8 мкм). Температурная программа разделения компонентов: начальная температура — 40 °С, далее изотерма в течение 5 мин, затем со скоростью 6 °С/мин подъем до 220 °С, изотерма при конечной температуре 5 мин. Газ-носитель — гелий. Поток газа-носителя (гелия) через колонку составлял 1,5 см³/мин, температура испарителя — 250 °С; интерфейса — 200 °С. Образцы облучали потоком ионизирующих электронов с энергией 70 эВ (температура квадруполя — 200 °С, ионного источника — 230 °С). Хроматограммы регистрировали в режиме сканирования всех ионов от m/z 33 до 350, скорость сканирования составляла 3,3 скан/с.

Статистическую обработку полученных данных проводили с помощью пакета прикладных программ Microsoft Excel (США) и Origin (Origin Lab Corporation, США).

Обсуждение результатов

Во всех облученных и контрольных образцах было идентифицировано 9 летучих соединений: спирты (пентанол-1, гексанол-1), альдегиды (пентаналь, гексаналь, гептаналь), кетоны (ацетон, бутанон-2, пентанон-2) и сульфиды (демитил-сульфид). В таблице представлены concentra-

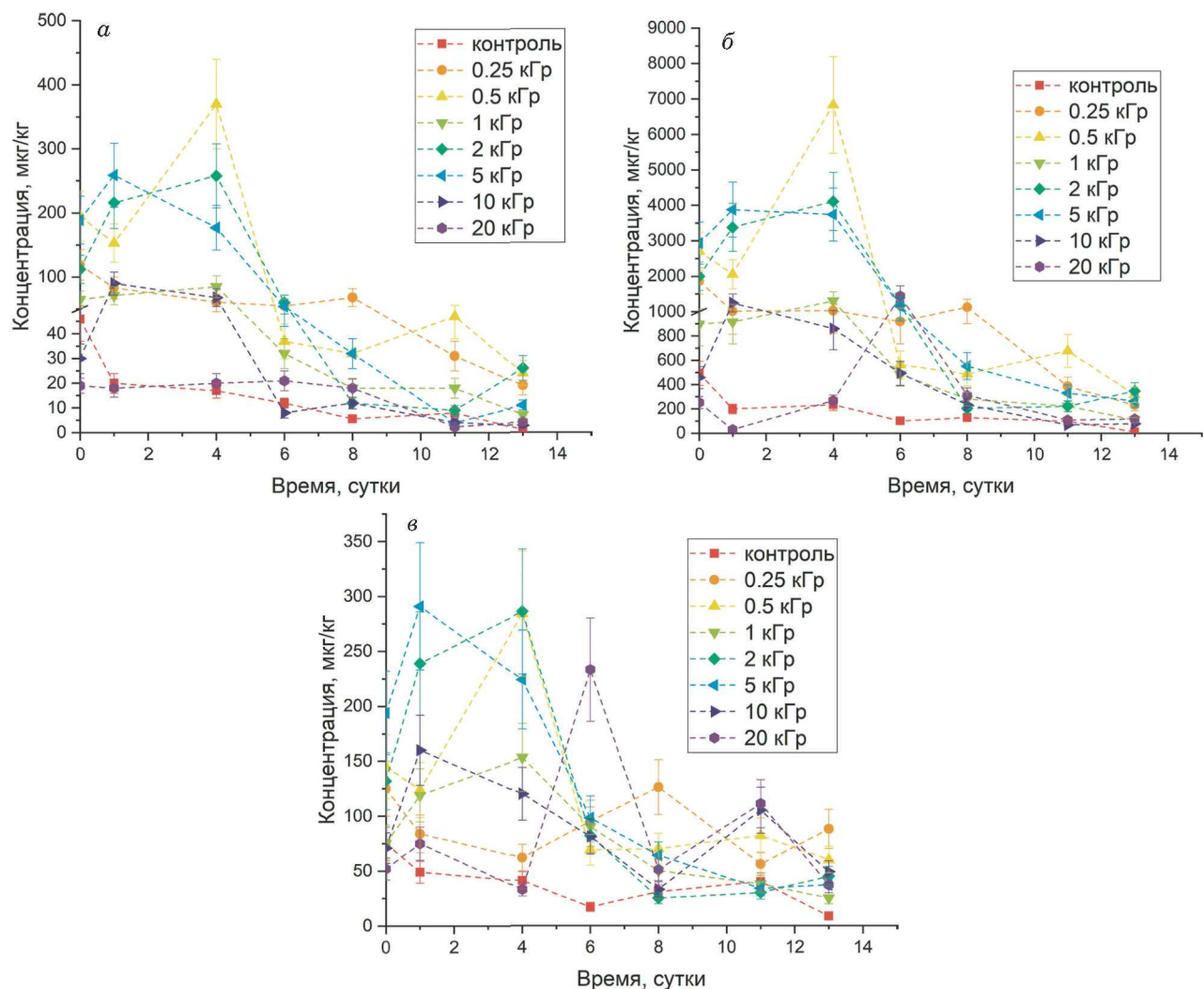


Рис. 1. Зависимость концентрации пентаналь (*а*), гексаналь (*б*), гептаналь (*в*) в образцах мяса курицы, облученных в дозах 0,25 – 20 кГр, от времени хранения

Fig. 1. Dependence of the concentration of pentanal (*a*), hexanal (*b*), heptanal (*c*) in chicken meat after irradiation at doses within 0.25 – 20 kGy on the storage time

Содержание идентифицированных соединений в исследуемых образцах (мкг/кг) в день проведения облучения ($n = 3$; $P = 0,95$)

Content of identified compounds in the samples under study ($\mu\text{g/kg}$) measured on day of irradiation ($n = 3$; $P = 0.95$)

Компонент	Доза облучения, кГр							
	0	0,25	0,5	1	2	5	10	20
Пентаналь	46 ± 9	119 ± 24	195 ± 39	65 ± 13	112 ± 22	189 ± 37	30 ± 6	19 ± 3
Гексаналь	494 ± 99	1867 ± 370	2702 ± 540	899 ± 180	2003 ± 400	2932 ± 590	458 ± 90	253 ± 50
Гептаналь	75 ± 15	125 ± 25	145 ± 29	85 ± 17	132 ± 26	194 ± 38	71 ± 14	52 ± 10
Пентанол-1	24 ± 5	66 ± 13	114 ± 23	78 ± 15	115 ± 23	252 ± 50	67 ± 13	70 ± 14
Гексанол-1	47 ± 9	41 ± 8	87 ± 17	101 ± 20	268 ± 53	1072 ± 210	222 ± 44	216 ± 43
Ацетон	72 ± 14	74 ± 15	78 ± 16	61 ± 12	51 ± 10	81 ± 16	57 ± 11	74 ± 15
Бутанон-2	59 ± 12	78 ± 16	86 ± 17	35 ± 7	37 ± 7	74 ± 14	27 ± 5	39 ± 7
Пентанон-2	3,6 ± 0,7	16 ± 3	21 ± 4	7,9 ± 1,6	15 ± 3	24 ± 4	4,6 ± 0,9	1,8 ± 0,3
Демитилсульфид	4,6 ± 0,9	13 ± 3	11 ± 2	7,1 ± 1,4	25 ± 5	52 ± 10	45 ± 9	47 ± 9

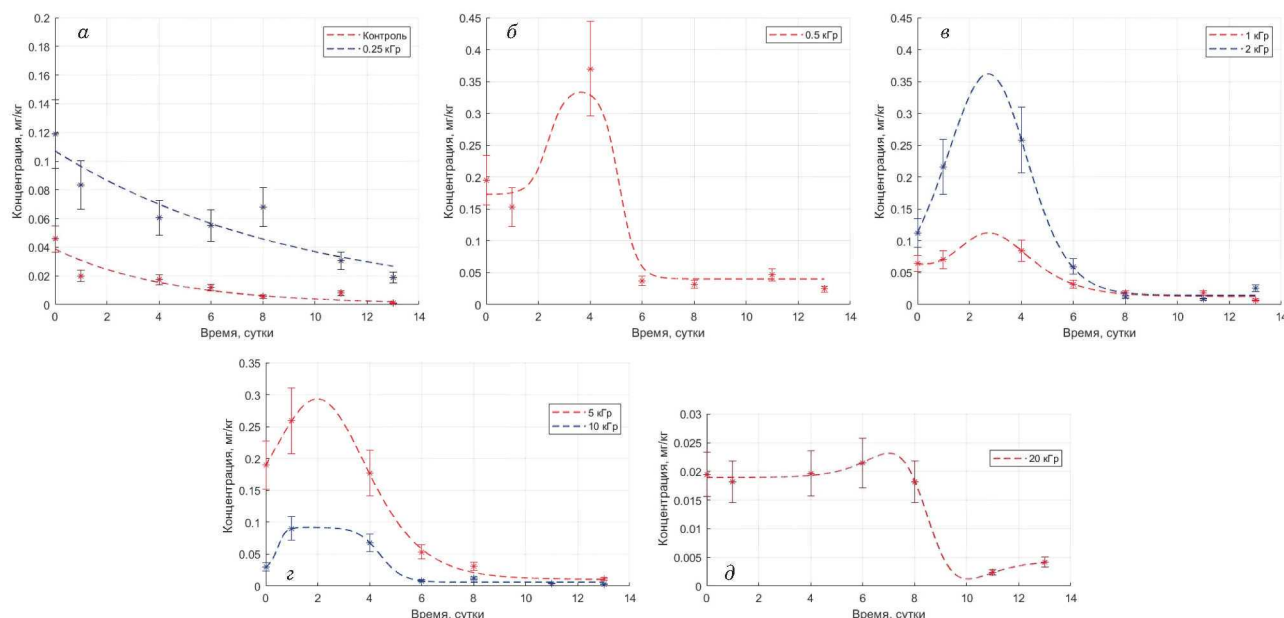


Рис. 2. Зависимости концентрации пентанала от времени хранения образцов мяса курицы, облученных в дозах (кГр): *a* — 0,25; *б* — 0,5; *в* — 1 и 2; *г* — 5 и 10; *д* — 20 и контрольных необлученных образцов (*a*)

Fig. 2. Dependences of pentanal concentration in chicken meat samples irradiated at a dose of 0. 25 kGy (*a*), 0. 5 kGy (*b*), 1 kGy and 2 kGy (*c*), 5 kGy and 10 kGy (*d*), 20 kGy (*e*), and in non-irradiated control samples (*a*) from storage time

ции летучих органических соединений в контрольных и облученных образцах мяса птицы, полученные в день проведения облучения (0-е сутки исследования).

Как видно из таблицы, для всех соединений наблюдаются нелинейные зависимости их концентрации от дозы облучения. При этом концентрация гексанала в необлученных и облученных в дозах 0,25 – 20 кГр образцах мяса курицы выше по сравнению с концентрациями других соединений, что подтверждается другими исследованиями [18, 19, 26]. Гексаналь является наиболее распространенным альдегидом, идентифицированным в мясе курицы, и считается одним из важнейших одорантов в данном виде охлажденной продукции [17, 27].

Мы провели мониторинг концентрации альдегидов в мясе курицы после ее облучения ускоренными электронами в течение длительного времени хранения. На рис. 1 представлены зависимости концентрации идентифицированных альдегидов — пентанала, гексанала и гептанала — от времени хранения в образцах продукции, облученной в дозах от 0,25 до 20 кГр.

Как видно из рис. 1, для всех альдегидов наблюдаются схожие зависимости концентраций от времени хранения для различных доз. Так, для контрольных необлученных и облученных в дозе 0,25 кГр образцов мяса курицы можно отметить нелинейный спад концентрации пентанала, гексанала и гептанала с течением времени хранения. При этом для образцов, облученных в дозе

0,25 кГр, намечается небольшой пик на 8-е сутки, а для доз свыше 0,25 кГр наблюдается явный пик возрастания концентрации альдегидов на 2 – 6-е сут хранения продукции. Можно отметить, что для образцов, обработанных в дозах 10 и 20 кГр, значения концентраций альдегидов на 0-е сутки лежат в пределах контрольных значений, а в течение дальнейшего хранения образцов концентрации как превышают контрольные показатели, так и меньше них. Для доз облучения от 0,25 до 5 кГр включительно концентрации исследуемых альдегидов выше контрольных значений в течение всего времени хранения.

На рис. 2 представлены экспериментальные значения концентраций пентанала в образцах мяса курицы, облученных в дозах от 0,25 до 20 кГр, от времени хранения.

Из рис. 2, *б, г* видно, что при увеличении дозы облучения от 0,5 до 10 кГр наблюдается характерное возрастание концентраций пентанала в образцах курицы в первые четверо суток хранения. При этом для образцов, облученных в дозе 0,5 кГр, максимальное значение концентрации достигается на первые сутки, для доз 1 и 2 кГр — между первыми и четвертыми сутками наблюдения, а для доз 5 и 10 кГр пик концентрации пентанала приходится на первые сутки хранения. Результаты определения других альдегидов, идентифицированных в образцах курицы после ее облучения в течение двух недель ее хранения, носят аналогичный характер. Таким образом, с увеличением дозы облучения накопление альде-

гидов в облученном мясе происходит на 1 – 4-е сутки хранения.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что для всех облученных образцов в диапазоне доз от 0,25 до 5 кГр концентрации идентифицируемых альдегидов выше контрольных значений в течение всего периода хранения, а для доз 10 и 20 кГр значения концентраций гексаналя, гептаналя и пентаналя как ниже, так и выше контрольных показателей на протяжении всего времени исследования. При этом концентрации альдегидов в образцах курицы, обработанных в дозе 0,25 кГр, и в контрольных необлученных образцах экспоненциально уменьшаются с течением времени хранения.

Установлено, что в первые четверо суток хранения наблюдается пик накопления гексаналя, гептаналя и пентаналя в образцах мяса птицы, облученных в дозах от 0,5 до 10 кГр, причем с увеличением дозы обработки пик накопления альдегидов сдвигается в сторону меньшего времени хранения. Таким образом, идентифицируемые альдегиды могут являться потенциальными маркерами радиационной обработки охлажденного мяса курицы в течение первых четырех суток после обработки в дозах свыше 0,5 кГр.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-63-00075.

ЛИТЕРАТУРА

1. The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction. www.fao.org (дата обращения 1.08.2022).
2. Statement Summarizing the Conclusions and Recommendations from the Opinions on the Safety of Irradiation of Food adopted by the BIOHAZ and CEF Panels / EFSA J. 2011. Vol. 9. N 4. 2107.
3. CAC, 2003. CODEX STAN 106-1983, Rev. 1-2003. General Standard for Irradiated Foods. Codex Alimentarius, FAO/WHO, Rome.
4. Черняев А. П. Радиационные технологии: Наука. Народное хозяйство. Медицина. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. — 231 с.
5. Radiation technology for cleaner products and processes: proceedings of the Technical Meeting on Deployment of Clean (Green) Radiation Technology for Environmental Remediation. IAEA-TECDOC No. 1786. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2016. — 246 p.
6. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series No. 409. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2002. — 172 p.
7. Manual of Good Practice in Food Irradiation. Sanitary, Phytosanitary and Other Applications. Technical Reports Series No. 481. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2015. — 85 p.
8. Павлов А. Н., Чиж Т. В., Снегирев А. С. и др. Технологический процесс радиационной обработки пищевой продукции и дозиметрическое обеспечение / Радиационная гигиена. 2020. Т. 13. № 4. С. 40 – 50. DOI: 10.21514/1998-426X-2020-13-4-40-50
9. Agbaka J. I., Ibrahim A. N. Irradiation: Utilization, Advances, Safety, Acceptance, Future Trends, and a Means to Enhance Food Security / Adv. Appl. Sci. Res. 2020. Vol. 11. N 3. P. 1. DOI: 10.36648/0976-8610.11.3.1
10. Bliznyuk U., Avdyukhina V., Borshegovskaya P., et al. Effect of electron and x-ray irradiation on microbiological and chemical parameters of chilled turkey / Sci. Rep. 2022. Vol. 12. N 1. P. 750. DOI: 10.1038/s41598-021-04733-3
11. Близнюк У. А., Авдюхина В. М., Борщеговская П. Ю. и др. Определение микробиологических и химических показателей мясной продукции после обработки электронным излучением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-5-13
12. Karabagias I. A. Volatile Profile of Raw Lamb Meat Stored at $4 \pm 1^\circ\text{C}$: The Potential of Specific Aldehyde Ratios as Indicators of Lamb Meat Quality / Foods. 2018. Vol. 7. N 3. P. 40. DOI: 10.3390/foods7030040
13. Guo H., Feng T., Qi W., et al. Effects of electron-beam irradiation on volatile flavor compounds of salmon fillets by the molecular sensory science technique / J. Food Sci. 2021. Vol. 86. N 1. P. 184 – 193. DOI: 10.1111/1750-3841.15541
14. Campaniello M., Marchesani G., Zianni R. Validation of an alternative method for the identification of 2-Dodecylcyclobutanone (2-DCB) of irradiated meats by solid-phase microextraction (SPME) Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) / Int. J. Food Sci. Tech. 2020. Vol. 55. N 3. P. 961 – 969. DOI: 10.1111/jifs.14353
15. Zheng Q., Wang H., Yue L., et al. Effect of irradiation on volatile compound profiles and lipid oxidation in chicken powder seasoning / Radiat. Phys. Chem. 2022. Vol. 191. 109851. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109851
16. Jo Y., An K.-A., Arshad M. S., Kwon J.-H. Effects of e-beam irradiation on amino acids, fatty acids, and volatiles of smoked duck meat during storage / Innovative Food Sci. Emerging Technol. 2018. Vol. 47. P. 101 – 109. DOI: 10.1016/j.ifset.2017.12.008
17. Bak K. H., Rankin S., Richards M. P. Hexanal as a marker of oxidation flavour in sliced and uncured deli turkey with and without phosphates using rosemary extracts / Int. J. Food Sci. Technol. 2020. Vol. 55. N 9. P. 3104 – 3110. DOI: 10.1111/jifs.14574
18. Kwon J.-H., Kwon Y., Nam K.-C., et al. Effect of electron-beam irradiation before and after cooking on the chemical properties of beef, pork, and chicken / Meat Sci. 2008. Vol. 80. N 3. P. 903 – 909. DOI: 10.1016/j.meatsci.2008.04.009
19. Du M., Nam K., Hur S., et al. Quality characteristics of irradiated chicken breast rolls from broilers fed different levels of conjugated linoleic acid / Meat Sci. 2003. Vol. 63. N 2. P. 249 – 255. DOI: 10.1016/s0309-1740(02)00077-3
20. Feng X., Moon S. H., Lee H. Y., Ahn D. U. Effect of irradiation on the parameters that influence quality characteristics of raw turkey breast meat / Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 130. P. 40 – 46. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.07.015
21. Marco A., Navarro J. L., Flores M. Quantitation of Selected Odor-Active Constituents in Dry Fermented Sausages Prepared with Different Curing Salts / J. Agric. Food Chem. 2007. Vol. 55. N 8. P. 3058 – 3065. DOI: 10.1021/jf0631880
22. Zhu M., Lee E., Mendonca A., Ahn D. Effect of irradiation on the quality of turkey ham during storage / Meat Sci. 2004. Vol. 66. N 1. P. 63 – 68. DOI: 10.1016/s0309-1740(03)00014-7
23. Черняев А. П., Авдюхина В. М., Близнюк У. А. и др. Исследование эффективности радиационной обработки форели электронным и рентгеновским излучениями / Изв. Росс. акад. наук. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 4. С. 501 – 507. DOI: 10.31857/s036767652004055
24. Тенишев В. П., Емельяненко И. А. Разработка чувствительных плёночных стандартных образцов поглощенной

- дозы для диапазона 50 – 1000 Гр / Эталоны. Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 3. С. 33 – 40.
DOI: 10.20915/2077-1177-2018-15-3-33-40
25. **Agostinelli S., Allison J., Amako K., et al.** GEANT4 — a simulation toolkit / Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2003. Vol. 506. N 3. P 250 – 303.
DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01368-8
 26. **Jayasena D. D., Ahn D. U., Nam K. C., Jo C.** Flavour Chemistry of Chicken Meat: A Review / Asian-Australas. J. Anim. Sci. 2013. Vol. 26. N 5. P 732 – 742.
DOI: 10.5713/ajas.2012.12619
 27. **Shahidi F., Pegg R. B.** Hexanal as an Indicator of the Flavor Deterioration of Meat and Meat Products / Chem. Inform: Selected Abstracts in Chemistry. 1994. Vol. 25. N 47.
DOI: 10.1002/chin.199447316
 13. **Guo H., Feng T., Qi W., et al.** Effects of electron-beam irradiation on volatile flavor compounds of salmon fillets by the molecular sensory science technique / J. Food Sci. 2021. Vol. 86. N 1. P 184 – 193. DOI: 10.1111/1750-3841.15541
 14. **Campaniello M., Marchesani G., Zianni R.** Validation of an alternative method for the identification of 2-dodecylcyclobutane (2-DCB) of irradiated meats by solid-phase micro-extraction (SPME) Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) / Int. J. Food Sci. Tech. 2020. Vol. 55. N 3. P 961 – 969.
DOI: 10.1111/ijfs.14353
 15. **Zheng Q., Wang H., Yue L., et al.** Effect of irradiation on volatile compound profiles and lipid oxidation in chicken powder seasoning / Radiat. Phys. Chem. 2022. Vol. 191. 109851.
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109851
 16. **Jo Y., An K.-A., Arshad M. S., Kwon J.-H.** Effects of e-beam irradiation on amino acids, fatty acids, and volatiles of smoked duck meat during storage / Innovative Food Sci. Emerging Technol. 2018. Vol. 47. P 101 – 109.
DOI: 10.1016/J.IFSET.2017.12.008
 17. **Bak K. H., Rankin S., Richards M. P.** Hexanal as a marker of oxidation flavour in sliced and uncured deli turkey with and without phosphates using rosemary extracts / Int. J. Food Sci. Technol. 2020. Vol. 55. N 9. P 3104 – 3110.
DOI: 10.1111/ijfs.14574
 18. **Kwon J.-H., Kwon Y., Nam K.-C., et al.** Effect of electron-beam irradiation before and after cooking on the chemical properties of beef, pork, and chicken / Meat Sci. 2008. Vol. 80. N 3. P 903 – 909. DOI: 10.1016/j.meatsci.2008.04.009
 19. **Du M., Nam K., Hur S., et al.** Quality characteristics of irradiated chicken breast rolls from broilers fed different levels of conjugated linoleic acid / Meat Sci. 2003. Vol. 63. N 2. P 249 – 255. DOI: 10.1016/S0309-1740(02)00077-3
 20. **Feng X., Moon S. H., Lee H. Y., Ahn D. U.** Effect of irradiation on the parameters that influence quality characteristics of raw turkey breast meat / Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 130. P 40 – 46. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.07.015
 21. **Marco A., Navarro J. L., Flores M.** Quantitation of Selected Odor-Active Constituents in Dry Fermented Sausages Prepared with Different Curing Salts / J. Agric. Food Chem. 2007. Vol. 55. N 8. P 3058 – 3065. DOI: 10.1021/jf0631880
 22. **Zhu M., Lee E., Mendonca A., Ahn D.** Effect of irradiation on the quality of turkey ham during storage / Meat Sci. 2004. Vol. 66. N 1. P 63 – 68. DOI: 10.1016/S0309-1740(03)00014-7
 23. **Chernyaev A. P., Avdyukhina V. M., Bliznyuk U. A., et al.** Study of the effectiveness of treating trout with electron beam and x-ray radiation / Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. Vol. 84. N 4. P 385 – 390. DOI: 10.3103/S106287382004005x
 24. **Tenishev V. P., Emel'yanenko I. A.** Radiation-sensitive film compositions for measuring absorbed doses within the 50 – 1000 Gy range / Эталоны. Stand. Obraztsy. 2019. Vol. 15. N 3. P 33 – 40 [in Russian].
DOI: 10.20915/2077-1177-2018-15-3-33-40
 25. **Agostinelli S., Allison J., Amako K., et al.** GEANT4 — a simulation toolkit / Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2003. Vol. 506. N 3. P 250 – 303.
DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01368-8
 26. **Jayasena D. D., Ahn D. U., Nam K. C., Jo C.** Flavour Chemistry of Chicken Meat: A Review / Asian-Australas. J. Anim. Sci. 2013. Vol. 26. N 5. P 732 – 742. DOI: 10.5713/ajas.2012.12619
 27. **Shahidi F., Pegg R. B.** Hexanal as an Indicator of the Flavor Deterioration of Meat and Meat Products / Chem. Inform: Selected Abstracts in Chemistry. 1994. Vol. 25. N 47.
DOI: 10.1002/chin.199447316

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-20-29>

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ОТРАСЛЕВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОЛИТА АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Петр Сергеевич Дубинин*, Игорь Степанович Якимов,
Александр Сергеевич Самойло, Сергей Григорьевич Ружников,
Оксана Евгеньевна Безрукова, Александр Николаевич Залого,
Сергей Дмитриевич Кирик, Денис Викторович Хлыстов

Сибирский федеральный университет, Россия, 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, д. 95;

*e-mail: dubinin-2005@yandex. ru

*Статья поступила 5 июля 2022 г. Поступила после доработки 5 июля 2022 г.
Принята к публикации 25 августа 2022 г.*

На отечественных алюминиевых заводах в целях оперативного технологического контроля состава охлажденного электролита используют комбинацию методов рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, при этом для калибровки измерительных приборов применяют стандартные образцы химического и фазового состава. Синтез стандартных образцов из простых компонентов невозможен по причине неадекватности их микрокристаллической структуры реальным образцам электролита. В связи с этим необходимо использовать стандартные образцы, полученные непосредственно из материала реальных электролитов с достоверно установленным количественным химическим и минералогическим фазовым составом. Мы изготовили такой комплект из 30 стандартных образцов электролита алюминиевого производства: материалом служил электролит, непосредственно отобранный из электролизных ванн различных заводов, часть образцов для расширения диапазона состава допировали фторидами натрия, алюминия, кальция и магния. Выполнена метрологическая аттестация комплекта со статусом «Отраслевые стандартные образцы» (ОСО) на основе данных межлабораторного анализа по применяемому на заводах методам рентгеновского контроля и по известному рентгенофазовому методу Ритвельда для определения количественного фазового состава. Комплект внедрен на семи заводах компании «РУСАЛ».

Ключевые слова: электролит алюминиевого производства; стандартные образцы; рентгеновский технологический контроль; количественный рентгенофазовый анализ; метод Ритвельда.

ANALYTICAL APPROACHES IN THE DEVELOPMENT OF INDUSTRY STANDARD SPECIMENS OF ALUMINUM PRODUCTION ELECTROLYTE

© Petr S. Dubinin*, Igor S. Yakimov, Alexander S. Samoilov, Sergei G. Ruzhnikov,
Oksana E. Bezrukova, Alexander N. Zaloga, Sergey D. Kirik, Denis V. Khlystov

Siberian Federal University, 95, Krasnoyarsky rabochiy prosp., Krasnoyarsk, 660025, Russia;

*e-mail: dubinin-2005@yandex.ru

Received July 5, 2022. Revised July 5, 2022. Accepted August 25, 2022.

A combination of the methods of X-ray phase and X-ray spectral analyzes is used at domestic aluminum plants for operational technological control of the composition of cooled electrolytes. In this case, standard samples of chemical and phase composition are used to calibrate measuring instruments. The synthesis of standard samples from simple components is impossible due to the inadequacy of their microcrystalline structure to real electrolyte samples. Therefore, it is necessary to develop standard samples directly from the material of real electrolytes with a reliably established quantitative chemical and mineralogical phase composition. We managed to develop a set of 30 standard samples of aluminum-produced electrolyte using electrolytes taken from the electrolysis baths of various plants; some of the samples were doped with sodium, aluminum, calcium, and magnesium fluorides to expand the range of compositions. A metrological certification of the set with the status of "Industry standard samples" was performed based on the data of interlaboratory analysis according to the methods of X-ray control used at the plants and according to the

well-known Rietveld X-ray phase method for determining the quantitative phase composition. The set has been successfully implemented at seven RUSAL plants.

Keywords: aluminum production electrolyte; standard samples; X-ray technological control; quantitative X-ray phase analysis; Rietveld method.

Введение

Россия является крупнейшим мировым производителем алюминия [1]. Промышленный способ производства алюминия — его электролитическое восстановление из оксида (глинозема), растворенного в криолитовом электролите (расплаве фторидов натрия, алюминия, кальция и магния) при температурах 940 – 960 °С. Электролиты промышленных алюминиевых электролизеров по своему составу отвечают расплавам системы (Na – Al – Ca – Mg) – F – O, содержащей порядка: 12 % Al, 25 % Na, 56 % F, 4 % Ca, 1 % Mg и 2 % O. Добавка фторида магния в настоящее время почти не используется, но он накапливается в электролите (до 1,5 % масс.) в качестве примеси из глинозема. Соотношение фторидов в электролите является важнейшей характеристикой технологического процесса алюминиевого производства. Поддержание этого соотношения в оптимальном интервале значений обеспечивается путем периодического введения в электролизные ванны добавок фторидов, количество которых рассчитывают по данным оперативного рентгеновского контроля охлажденных проб электролита в заводских лабораториях.

Контроль основан на комбинации двух неразрушающих методов — рентгеновского дифракционного фазового анализа (РФА) и рентгеновского спектрального флуоресцентного анализа (РСА) с использованием специально разработанных для

анализа электролита рентгеновских измерительных приборов — дифрактометров с флуоресцентным каналом или флуоресцентных спектрометров с дифракционным каналом. В качестве основных контролируемых параметров на производстве введены следующие: криолитовое отношение (КО) — мольное соотношение фторидов натрия и алюминия — и валовые содержания добавок — фторидов кальция и магния. Диапазон изменения КО находится в пределах от 2,1 до 2,9; концентрация CaF_2 изменяется от 3 до 10 % масс., MgF_2 — от 0 до 1,5 % масс. Необходимая частота контроля ванны на заводе — раз в 2 – 3 дня, точность контроля КО ~ 0,04, точность контроля фторидов ~ 10 % отн., время анализа одной пробы составляет несколько минут. По данным РФА и РСА охлажденные пробы электролита имеют переменный химический и фазовый состав и микрокристаллическую структуру и могут одновременно содержать до семи минералогических фторидных фаз (таблица).

КО рассчитывают путем вычленения из каждой фазы содержащихся в ней долей фторида натрия и фторида алюминия по формуле:

$$\text{CR} = \sum_i \alpha_i C_i / \sum_i \beta_i C_i, \quad (1)$$

где CR (cryolite ratio) — криолитовое отношение (КО); C_i — концентрации фторидных фаз пробы;

Фазовый состав охлажденного электролита компании «РУСАЛ»

Phase composition of RUSAL cooled electrolyte

Фаза	Химическая формула	Возможный диапазон (% масс.)	Диапазон КО
Криолит	Na_3AlF_6	0 – 90	1,7 – 3,6
Хиолит	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	0 – 85	1,67 – 3,0
Кальциевый криолит 1	NaCaAlF_6	0 – 10	1,67 – 2,9
Кальциевый криолит 2	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$	0 – 18	1,67 – 2,95
Флюорит	CaF_2	0 – 10	2,5 – 3,6
Веберит	$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	0 – 15	1,67 – 2,85
Нейборит	NaMgF_3	0 – 8	2,65 – 3,6
Фторид натрия	NaF	0 – 3	3,0 – 3,6
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0 – 2	~2,0 – 3,0
Глинозем	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Несколько %	1,67 – 3,0
Эльпасолит*	K_2NaAlF_6	От 0 до ~5 %	1,67 – 2,9
Прочие примеси	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{SiO}_2$	Доли %	

* Образуется при накоплении калия из глинозема.

α_i, β_i — мольные доли NaF и AlF_3 в i -й фазе соответственно.

Основные препятствия при разработке многофазных ОСО электролита следующие: 1) невозможность получения образцов, адекватных пробам промышленного электролита, путем смешения и сплавления синтетических компонентов из-за несоответствия их микрокристаллической структуры реальным образцам электролита, а значит и интенсивностей их аналитических пиков фаз на дифрактограмме при анализе; 2) распределение при синтезе каждого из исходных компонентов (NaF , AlF_3 , CaF_2 , MgF_2) одновременно в нескольких фторидных фазах и сложность определения их точного количественного фазового состава; 3) ликвидация на большинстве алюминиевых заводов точного арбитражного химического метода анализа ввиду его сложности и длительности и благодаря развитию рентгеновского технологического контроля в заводских лабораториях.

Поскольку оптимизация технологического процесса электролиза на заводах в последнее десятилетие привела к сужению диапазонов состава (технологическое КО находится в пределах 2,2 – 2,5), для получения образцов, соответствующих крайним точкам на калибровках состава, часть образцов было необходимо допировать фторидами.

Необходимость получения стандартных образцов (СО) непосредственно из материала электролита, отобранного из электролизных ванн заводов, и использования для межлабораторной аттестации СО только существующих методов рентгеновского технологического контроля не составила существенной проблемы, поскольку на многих алюминиевых заводах к этому времени использовали остатки первых ОСО, разработанных нами в 2005 г. [2]. Эти ОСО также были созданы из проб промышленного электролита, но в более широком диапазоне состава без допирования и были аттестованы еще методом химического анализа. Это обеспечило приемлемую правильность определения химического состава новых ОСО по рентгеновским методикам с использованием старых ОСО. Кроме того, правильность контролировали независимым методом количественного рентгенофазового анализа (КРФА) по Ритвельду с расчетом химического состава из фазового. Этот расчет является весьма точным с учетом того, что все фторидные фазы электролита стехиометрические (см. таблицу). Допирование части образцов выполняли после их аттестации, что позволило аттестовать эти образцы вторично по расчетно-экспериментальной процедуре подготовки с использованием уже аттестованных значений химического состава.

Таким образом, аналитическая задача по разработке и аттестации комплекта новых ОСО химического и фазового состава электролита алюминиевых электролизеров отличалась от предыдущей, изложенной в работе [2], применением допирования части ОСО и использованием метода Ритвельда для контроля правильности состава всех ОСО при аттестации. Решение этой задачи обеспечивает качество и эффективность технологического процесса электролиза алюминия за счет точного рентгеновского контроля и поддержания на основе этих данных оптимального состава электролита в электролизерах.

Методы исследования

Как отмечалось выше, для межлабораторной аттестации образцов электролита в качестве ОСО использовали заводские методы оперативного рентгеновского технологического контроля. В российской практике контроля электролита в настоящее время применяют два основных варианта.

1. Вариант на базе рентгенофлуоресцентного спектрометра с дифракционным каналом [3] близок к устаревшему варианту ВАМИ [4]. Реальное КО аппроксимируется аналогично, а вспомогательное КО без учета добавок — обратной относительно $J = I_{ch}/I_{cr}$ (соотношение интенсивностей сигналов фаз хиолита и криолита) функцией:

$$\begin{aligned} CR &= A CR^* - B(c(\text{CaF}_2) + \\ &+ C(c(\text{MgF}_2)) - D(c(fluo))), \\ CR^* &= 1,67 + 1,46/(1,1 + J). \end{aligned} \quad (2)$$

Отличительной чертой варианта является определение коэффициентов A, B, C, D путем математической подгонки (методом регрессионного анализа) значений КО, рассчитываемых по формуле (2), к известным значениям КО кальция и магния по стандартным образцам. Недостатком этого подхода является потеря точности определения КО при достаточно частом аномальном соотношении двух кальциевых криолитов в пробах, содержащих разные доли фторидов натрия и алюминия на единицу кальция, не учитываемые в формуле (2). Определенное таким способом уравнение (2) используется для контроля КО, при этом значения $J = I_{ch}/I_{cr}$ измеряют на дифрактометрическом канале, а содержание добавок кальция и магния — на флуоресцентном канале.

2. Вариант на базе рентгеновского дифрактометра с флуоресцентным каналом [5] основан на прямом расчете КО непосредственно по формуле (1) из измеренных концентраций всех фторидных фаз. Последнее обеспечивается ка-

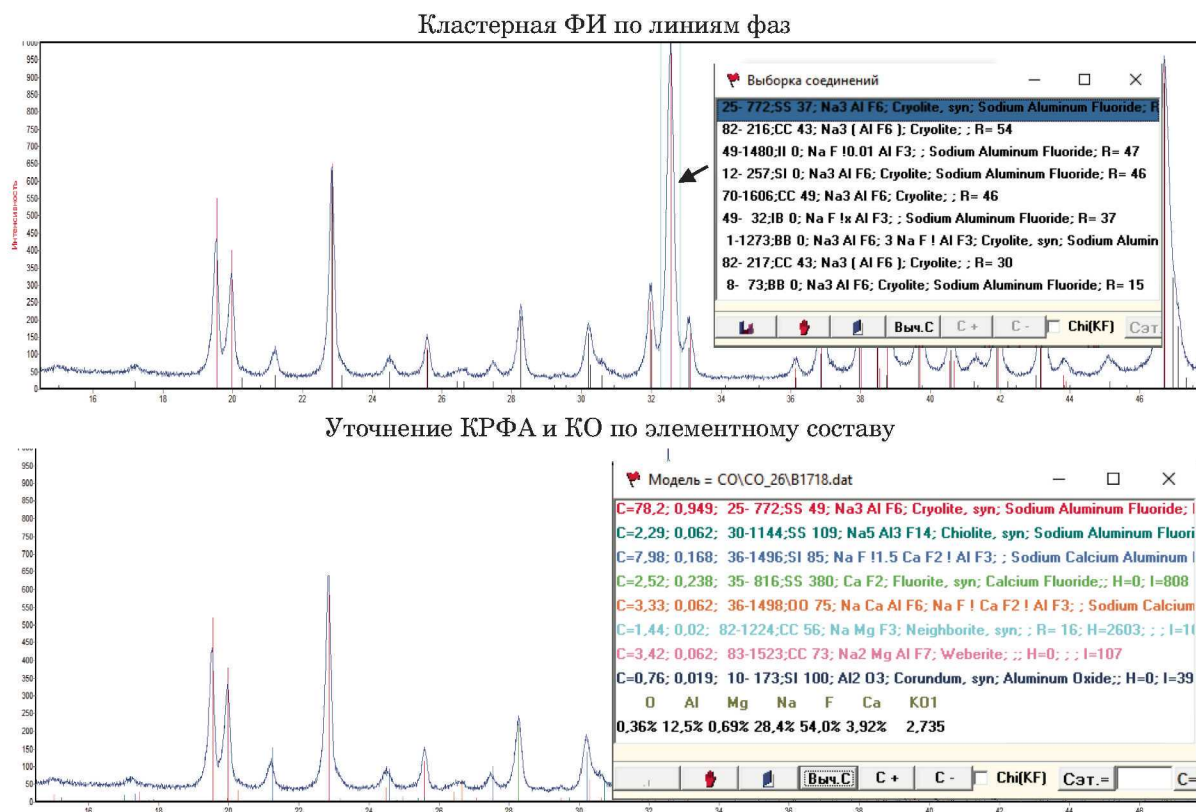


Рис. 1. Пример анализа образца электролита по ИПС РФА: сверху — окно для кластерной фазовой идентификации (ФИ) рентнограммы и окно с выборкой эталонных спектров криолита; внизу — окно для построения ее модельного спектра из идентифицированных эталонов и состав образца (в левом столбце цветной таблицы — концентрации фаз в %, в нижней строке — расчетный элементный состав и КО)

Fig. 1. An example of an analysis of an electrolyte sample by IRS X-ray phase analysis: at the top is a window for a cluster phase identification (PI) of X-ray diffraction pattern and a window with a sampling of reference cryolite spectra; at the bottom is a window for constructing a model spectrum from the identified standards and sample composition (in the left column of the color table of phase concentration in %, in the bottom line is the calculated elemental composition and CR)

лировкой дифрактометра с помощью набора стандартных образцов фазового состава. При этом концентрацию одинарного кальциевого криолита, который плохо определяется, уточняют по содержанию валового фторида кальция, измеряемого на флуоресцентном канале. Валовое содержание фторида магния рассчитывают по составу магнийсодержащих фаз или измеряют на флуоресцентном канале на магний (если таковой есть). Достоинство варианта состоит в прямом использовании формулы (1), что обеспечивает достоверное определение КО в любом диапазоне состава. Кроме того, метод универсален и может быть применен для контроля калиевых и литиевых электролитов, включая одновременное определение КО и фторидов кальция, магния, калия и лития.

Для определения и аттестации фазового состава ОСО мы использовали две независимые методики рентгенофазового анализа электролита.

1. Методика РФА на основе метода кластерной фазовой идентификации [7] и мультирефлексного метода «корундовых чисел фаз» [8]. Рентгенофазовый анализ осуществляется по авторской программе ИПС РФА [6], интегрирующей оба метода, с использованием базы данных (БД) рентгенофазовых стандартов фаз неорганических материалов PDF-2. Корундовые числа (отношение интенсивностей наиболее интенсивных линий фазы и корунда в смеси 1:1) приведены в PDF-2 вместе с рентгеновскими стандартами. На рис. 1 представлен пример РФА типичной пробы электролита. Для каждой из фаз табл. 1 в PDF-2 присутствует не менее десятка рентгенофазовых стандартов с заметно отличающимися интенсивностями линий и корундовыми числами (из-за структурных особенностей фаз, синтезированных в разных лабораториях мира). Поэтому при разработке методики требуется экспериментальный выбор наиболее адекватных рентгенофазовых стандартов.

Фазовая идентификация заканчивается построением модельного спектра экспериментальной рентгенограммы образца из рентгенофазовых стандартов идентифицированных фаз как

$$I^{\text{мод}}(2\Theta_i) = \sum_i^m S_i I_i(2\Theta_i) \approx I^{\text{эксп}}(2\Theta_i), \quad (3)$$

где $I^{\text{эксп}}(2\Theta_i)$ — экспериментальный штрих-спектр анализируемого образца; $I_i(2\Theta_i)$ — эталонный штрих-спектр i -й фазы из БД; $2\Theta_i$ — дифракционный угол положения j -й линии на рентгенограмме; S_i — масштабный коэффициент приведения эталонного спектра i -й фазы к экспериментальному.

Масштабные коэффициенты определяют интерактивно или с помощью метода наименьших квадратов (МНК) в результате минимизации функционала:

$$\Phi(\bar{S}) = \sum_j^n W_j \left[\sum_i^m S_i I_i(2\Theta_j) - I^{\text{эксп}}(2\Theta_j) \right]^2 + \alpha \sum_i^m S_i^2, \quad (4)$$

где W_j — весовая схема; α — оптимизируемый параметр регуляризации.

Затем рассчитывают концентрации фаз (C_i) образца по формуле:

$$C_i = \frac{S_i/K_i}{\sum_i^n S_i/K_i}, \quad (5)$$

где K_i — корундовое число фазы i .

2. Методика КРФА электролита по методу Ритвельда. Метод основан на моделировании дифрактограммы в результате теоретического расчета ее профиля из исходных приближений указанных характеристик вещества, в том числе атомно-кристаллических структур фаз, выбранных из структурных БД ICSD [8] или COD, и их уточнения по нелинейному методу МНК [9, 10]. Критерием минимизации служит профильный R -фактор — взвешенная невязка между профилями расчетной и экспериментальной дифрактограмм, выражаемый в % отн. Концентрации фаз рассчитывают из масштабных коэффициентов вхождения их расчетных дифрактограмм в модель экспериментальной дифрактограммы. Точность метода существенно зависит от требующего высокой квалификации качества моделирования формы профиля дифракционных рефлексов фаз и фона. Метод Ритвельда довольно широко применяется для КРФА [10 – 13], так как не требует градуировки по стандартным об-

разцам фазового состава и при квалифицированном моделировании обеспечивает наиболее высокую точность анализа за счет уточнения микроструктурных характеристик (размеров частиц, текстур и т.п.) и особенностей атомно-кристаллической структуры фаз. Для решения задачи мы разработали методику, включающую три составляющие.

1) Программа *TopasShell* для настройки уточняемых параметров разработана нами для управления уточнением параметров образца по методу Ритвельда на базе программы *Topas 3.0* компании Bruker [14]. Для ее использования необходима информация о предполагаемом фазовом составе образца, которую можно получить, например, из данных фазового анализа по программе ИПС. После проведения фазового анализа необходимо из базы данных COD [15] получить CIF-файл с данными о кристаллической структуре всех фаз, который далее загружают в программу *TopasShell*. Интерфейс программы с информацией о фазах приведен на рис. 2.

Интерфейс программы представлен древовидной структурой со списком фаз образца и панелью с параметрами выбранной фазы. В верхней части панели приведены параметры ячейки и профильные параметры фазы, в нижней — атомные параметры (координаты атомов, коэффициенты заполнения атомных позиций, коэффициенты тепловых колебаний). Как видно из рис. 2, для каждого параметра каждой кристаллической фазы можно указать минимальную и максимальную границы, в пределах которых данный параметр будет уточняться при оптимизации по методу Ритвельда. Эти границы выбирают на основе итерационного уточнения всей серии образцов. Ниже описан процесс выбора значений этих границ.

2) Программа *ParamAnalysis* для ограничения интервалов варьирования параметров. При анализе по методу Ритвельда однотипных образцов с разным количественным фазовым составом точность уточнения параметров фаз в образцах с высоким содержанием фаз значительно выше, чем для тех же фаз с малым содержанием в прочих образцах. Для учета этого при анализе образцов электролита разработана программа *ParamAnalysis*, предназначенная для визуализации распределения значений всех параметров в процессе уточнения группы образцов по методу Ритвельда в целях контроля их варьирования и оптимизации. В результате интервалы возможного варьирования параметров фаз определяют по данным их уточнения в образцах с высоким содержанием фаз. Таким способом можно значительно повысить точность КРФА всех образцов группы, а также частично автоматизировать процесс анализа по методу Ритвельда группы этих

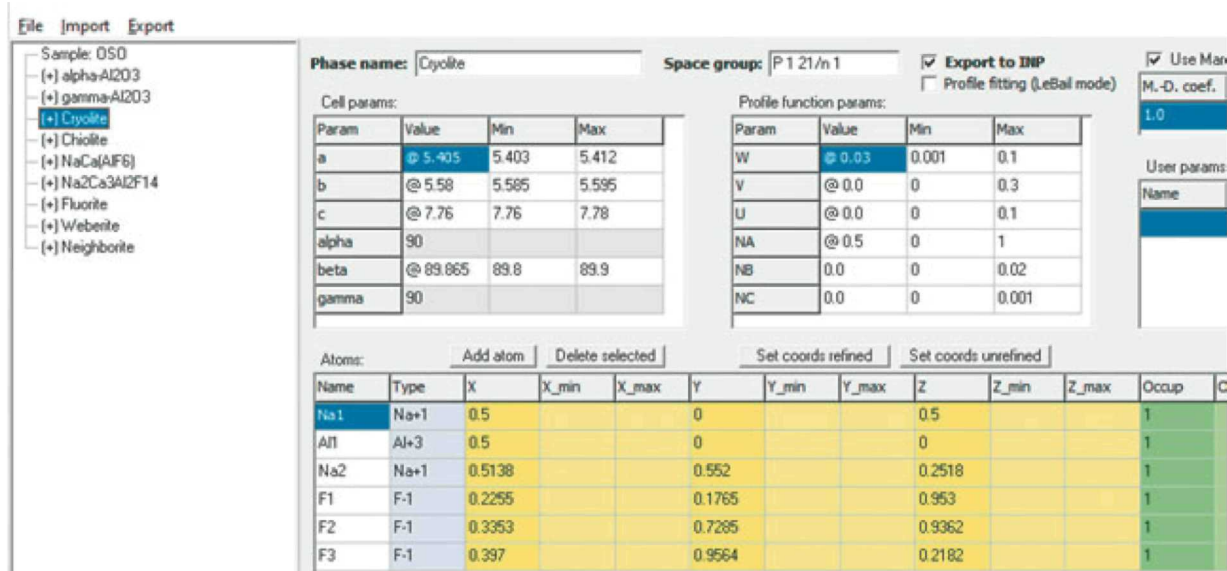


Рис. 2. Интерфейс программы TopasShell

Fig. 2. TopasShell software interface

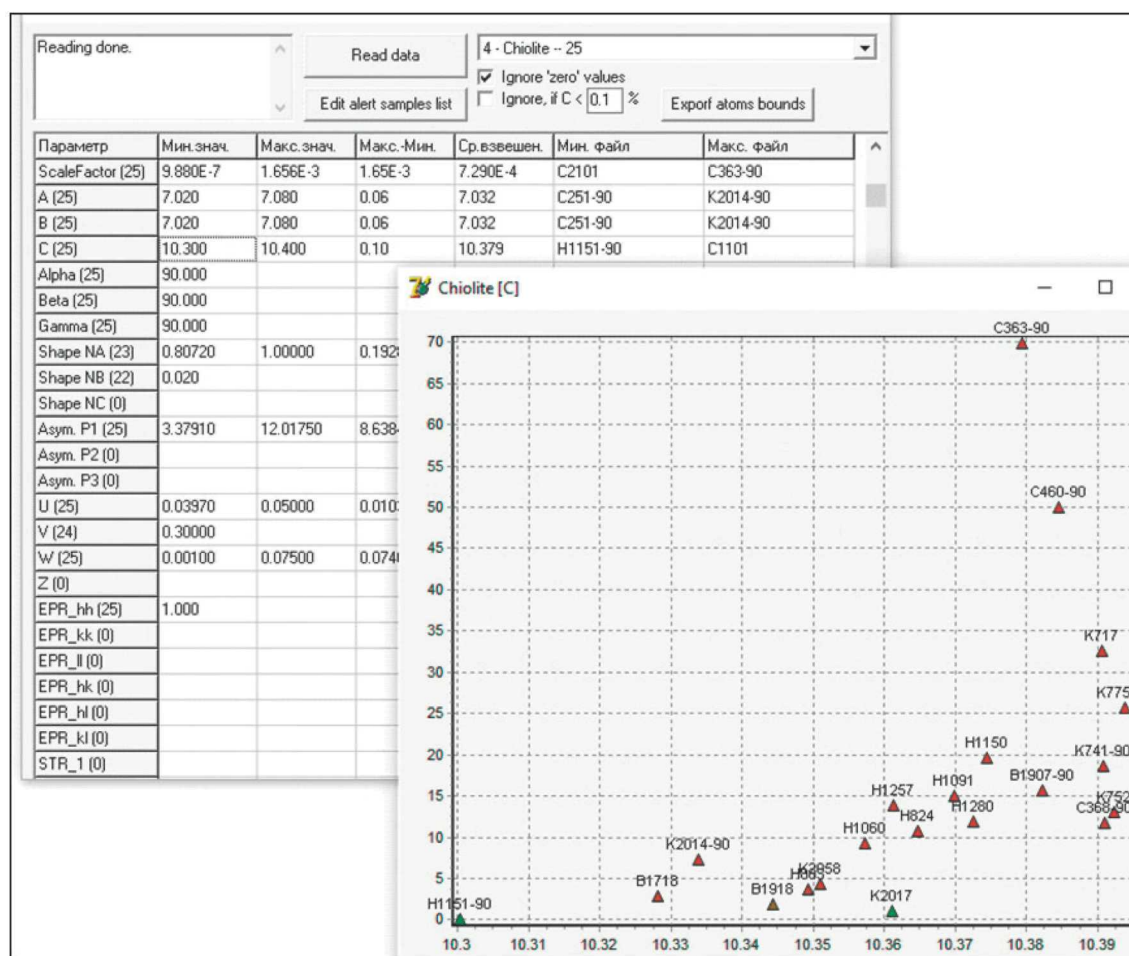
Рис. 3. Окно программы ParamAnalysis (в дополнительном окне показано графическое распределение параметра ячейки хиолита *c* в зависимости от содержания данной фазы в каждом образце серии)Fig. 3. ParamAnalysis program window (an additional window displays a graphical distribution of the chiolite cell parameter *c* as a function of the content of this phase in each sample of the series)



Рис. 4. Внешний вид изготовленного пробоотборника электролита

Fig. 4. Appearance of the manufactured electrolyte sampler

образцов. На рис. 3 приведен пример окна данной программы.

Из примера, представленного на рис. 3, видно, что параметр решетки хиолита c в образцах с его достаточно высоким содержанием имеет значения от 10,365 Å и выше. Если в процессе оптимизации по методу Ритвельда будут получены меньшие значения, то это, вероятнее всего, будет приводить к ухудшению точности КРФА. Поэтому именно такое значение можно задать в качестве нижней границы варьирования данного параметра. Аналогично, верхнюю границу можно выбрать равной 10,40 Å.

3) *Автоматизация уточнения по методу Ритвельда.* После подготовки структурных и профильных параметров в программе TopasShell и определения интервалов варьирования параметров фаз в программе ParamAnalysis КРФА по методу Ритвельда можно выполнять одновременно для всех образцов в автоматическом режиме.

Методику КРФА на основе ИПС применяли для исследования всего материала, отобранного из ванн для создания ОСО, так как в этом случае необходима тщательная идентификация фаз для оценки особенностей и деталей фазового состава. Эта методика более оперативная, но ее точность несколько ниже, чем у методики на основе метода Ритвельда, первую методику использовали только для предварительной оценки и отбраковки избыточного материала, а вторую — для точного количественного фазового анализа ОСО и заключительной оценки баланса аттестованного и расчетного химического состава (вычисленного из фазового).

3. Разработка методики аттестации ОСО в соответствии с ГОСТ Р. Материал для разработки СО получен одним из двух следующих способов:

а — одновременный отбор проб из электролитных ванн с разным составом электролита в разработанные для этого изложницы (рис. 4) на всех алюминиевых заводах в соответствии с заводскими СТП на операцию пробоотбора (общая масса отобранного из каждой ванны материала ~ 2000 г);

б — допирование части отобранных образцов фторидами для расширения диапазонов значений КО и содержаний CaF_2 , MgF_2 по специальной методике сплавления с контролем потерь массы за счет испарения компонентов.

Аттестацию значений состава СО (КО и содержание фторидов кальция и магния) проводили для способа (*а*) по результатам межлабораторного эксперимента, для (*б*) — по процедуре приготовления. Аттестованные значения СО определяли по результатам межлабораторного эксперимента в соответствии с ГОСТ 8.532–2002 и по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992–98. Исследования однородности материала проводили в соответствии с ГОСТ 8.531–2002. В качестве уполномоченной метрологической организации для аттестации ОСО выбран ФГУП УНИИМ.

4. Проектирование и изготовление больших изложниц для отбора материала ОСО из ванн. Для изучения состава и создания ОСО необходим отбор около 2 кг электролита из ванны, причем отобранный материал должен иметь кристаллическую структуру, адекватную пробам электролита, отбираемым в стандартные заводские изложницы, иначе неизбежна потеря точности калибровок и рентгеновского анализа. Отбор такого количества материала из ванны в стандартные изложницы объемом ~ 12 мл практически невозможен, поэтому был спроектирован и изготовлен пробоотборник для отбора из ванн достаточно большого количества материала. При этом необходимо сократить время, затрачиваемое на отбор необходимого количества материала, и получить пробу, микроструктура которой подобна пробам, отбираемым в стандартные изложницы.

Проведенные в заводских условиях испытания показали, что новый пробоотборник (см. рис. 4) обеспечивает качество пробоотбора, идентичное стандартным изложницам.

Экспериментальная часть

Для разработки комплекта из 30 ОСО было отобрано 70 образцов электролита ($m \sim 2$ кг) из ванн разных заводов в максимально широком диапазоне по КО и фторидам кальция и магния. Для выбора наиболее подходящих для ОСО отобранных образцов и их дальнейшей аттестации провели их межлабораторный анализ, в котором участвовало всего семь лабораторий: 6 ЦЗЛ и рентгеновская лаборатория СФУ. Все отобранные образцы электролита из ванн истирали на линиях пробоподготовки Herzog (Германия) соответствующего завода по стандартной методике подготовки порошка электролита для анализа. Далее в лаборатории СФУ их просеивали через

сито крупностью 200 мкм и гомогенизировали на смесителе Fritsch Laborette. Затем для каждого завода проводили шифрование образцов генератором случайных чисел от 1 до 67 и рассылали часть материала в ЦЗЛ для анализа (по 2 пробы каждого в условиях воспроизводимости). На основании анализа полученных данных и собственных исследований по двум методикам, описанным выше, выбраны и аттестованы в УНИИМ 30 лучших образцов. Затем десять из них допировали для расширения диапазона состава. Ключевым моментом было получение микроструктуры фаз допированных образцов, адекватной фазам реальных образцов электролита. Для этого были тщательно подобраны режимы переплавки, охлаждения и пробоподготовки образцов. Плавку шихты проводили в печи ЭКСП-50 в графитовых тиглях с крышками. Охлажденный материал взвешивали для учета потерь массы при плавлении и разливке. Потеря массы составила в среднем 0,5 %. Далее материал измельчали на планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch) с оксидциркониевой гарнитурой. При этом варьировали время размола и контролировали соответствие рентгенографических характеристик размолотого материала реальным образцам электролита. Измельченный порошок подвергали просеиванию через сито 200 мкм, отсев снова измельчали и просеивали до полного прохождения пробы через сито. Просеянный материал гомогенизировали в смесителе. Далее была проведена аттестация допированных образцов в УНИИМ по процедуре приготовления.

В результате в качестве ОСО было аттестовано 30 образцов электролита (20 из них реальные, отобранные из ванн 6 заводов, 10 — допированные). После получения из УНИИМ подтверждающих документов (заключение № 25-4 ОСО-2021 по результатам метрологической экспертизы документации ОСО, заключение о соответствии № 1/2021 и паспорта ОСО) комплекты по 100 г каждого образца были разосланы на заводы.

Обсуждение результатов

Особенностью данных исследований и работ по созданию новых ОСО электролита относительно их разработки в 2005 г. являлось отсутствие при межлабораторной аттестации арбитражного метода химического анализа для определения КО (в связи с хорошими результатами контроля КО рентгеновскими методами с использованием старых ОСО арбитражный метод перестали применять в ЦЗЛ). В результате возникла парадоксальная ситуация: КО в новых ОСО, предназначенных для калибровки рентгеновских

методов, должно быть аттестовано по данным измерений на заводах рентгеновскими же методами, но откалиброванными по остаткам старых ОСО. Очевидно, что при этом случайную компоненту погрешности КО можно оценить точно, а систематическую достаточно точно оценить нельзя. Поэтому для контроля систематической погрешности (правильности) КО вместо химического анализа использован независимый метод Ритвельда, и при несоответствии его данных результатам межлабораторного анализа на заводах такие образцы отбраковывали.

Однако просто выбрать для комплекта ОСО образцы с минимальным разбросом значений КО и содержаний фторидов кальция и магния нельзя, так как ОСО в этом случае не будут иметь надлежащую представительность. Для этой цели пришлось отбирать образцы по нескольким критериям: 1) в комплект ОСО должны быть включены образцы электролита всех заводов; 2) результаты определения КО методом Ритвельда должны соответствовать аттестованным значениям КО; 3) выбранные образцы должны иметь высокую точность градуировочных графиков по фторидам кальция и магния; 4) выбранные образцы должны иметь высокую точность градуировочных графиков фаз-компонентов, так как КО рассчитывают из концентрации фторидных фаз (как для проверки его достоверности, так и в МВИ оперативного контроля проб электролита на части заводов); 5) для расширения диапазона значений КО и состава в комплекте ОСО часть аттестованных образцов необходимо допировать фторидами и аттестовать по процедуре приготовления; 6) заключительным критерием, доказывающим правильность КО отобранных для ОСО образцов, является регрессионный график соответствия КО, рассчитанного по методу Ритвельда, от КО, аттестованного в УНИИМ по данным межлабораторного анализа: в случае соответствия КО регрессионный график должен быть линейным и проходить точно через нуль под углом 45° (т.е. коэффициенты A и B регрессионного уравнения должны быть точно равны 0 и 1 соответственно).

Следует отметить, что отбор по этим критериям был поэтапным, с постепенным исключением неподходящих образцов, так как одновременный многокритериальный выбор из большого числа измерений весьма затруднителен. На рис. 5 представлен регрессионный график соответствия вычисленных значений КО аттестованным для 30 ОСО.

Коэффициенты приведенного на рис. 5 регрессионного уравнения $A = 0,00$ и $B = 1,00$ подтверждают отсутствие систематической погрешности и правильность аттестованных значений КО в комплекте ОСО. Межметодическое СКО

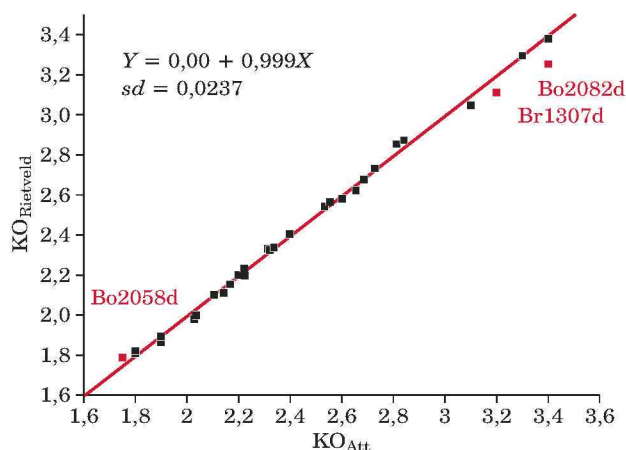


Рис. 5. График соответствия вычисленных значений КО аттестованным

Fig. 5. Graph of the correspondence between calculated and certified CR values

(*sd*) равно 0,024, что показывает хорошее совпадение вычисленных значений КО с аттестованными. Однако можно видеть три выброса КО для допированных ОСО (с индексом «*d*»). Отклонение КО в Bo2058d составляет 0,03 и укладывается в 2СКО, а в двух других — нет. Поэтому в МВИ, основанных на градуировке по КО, образец Bo2058d, в принципе, можно использовать для калибровки (с оценкой ее регрессионного графика). Два других выброса значений КО могут быть связаны с неточностью либо выполнения процедуры допирования, либо метода Ритвельда (из-за плохо разделяемого перекрытия линий фаз NaF и флюорита при КО выше 3,0), но их при калибровке по КО можно не использовать, так как для этой цели достаточно и 28 ОСО.

На рис. 6 приведены калибровки ОСО по CaF_2 и MgF_2 , измерения выполнены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра

XRF-1800 Shimadzu. Регрессионные СКО (*sd*) составляют 0,13 и 0,08 % соответственно. Регрессионный коэффициент $A = -0,32$ % для CaF_2 статистически незначим (так как нет ОСО с его содержанием менее 3 %), а коэффициент $A = -0,20$ % для MgF_2 хотя и значим, но мал. Измерения с использованием XRF-1800 выполнены тщательно и имеют весьма малые СКО. Поэтому, скорее всего, причиной являются данные межлабораторного анализа в ЦЗЛ: после исключения MgF_2 из обязательных добавок в электролит измерения на заводах проводят менее тщательно (но определение MgF_2 все равно целесообразно, поскольку он накапливается из глинозема).

Закключение

Создан комплект 30 ОСО из проб промышленного электролита, отобранного из электролизных ванн шести алюминиевых заводов (КраАЗ, БоАЗ, СААЗ, БраАЗ, ИркаАЗ и ВгАЗ), для обеспечения представительности и адекватности по микрорентгеновской структуре, влияющей на точность рентгеновского определения состава и значений КО. Аттестацию содержания фторида кальция (диапазон содержаний в ОСО — 3–15 % масс.), фторида магния (0–6 % масс.) и КО (1,8–3,3) выполняли по результатам межлабораторного эксперимента в семи лабораториях (включая нашу) по данным рентгеновского анализа. Средняя погрешность аттестованного значения КО равна 0,019, содержания фторидов кальция и магния — 0,20 и 0,07 % масс. соответственно для доверительной вероятности $P = 0,95$. Часть ОСО (10 образцов) допировали фторидами для расширения диапазона значений КО в область ниже 2,0 и выше 3,0 и диапазона содержаний CaF_2 — до 15, MgF_2 — до 8 % масс. и аттестовывали по процедуре приготовления. В Паспорт ОСО в качестве дополнительных ха-

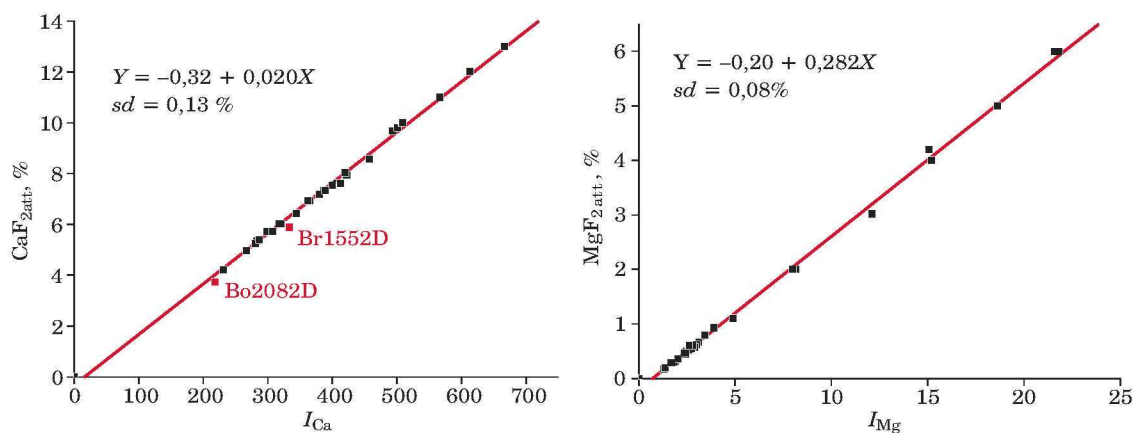


Рис. 6. Градуировочные графики по CaF_2 и MgF_2

Fig. 6. CaF_2 and MgF_2 calibration plots

рактических включены также значения концентраций всех фторидных фаз-компонентов, определенных по методу Ритвелда, а в нескольких ОСО — и концентрации глинозема, определенные на заводах гравиметрическим методом по соответствующему СТП.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научные методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнеев С. И. Международный обзор рынка цветных металлов / Цветные металлы. 2022. № 1. С. 5 – 6.
2. Якимов И. С., Дубинин П. С., Залогов А. Н. и др. Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров / Стандартные образцы. 2008. № 4. С. 34 – 42.
3. Финкельштейн А. Л., Почуев Н. М., Павлов Л. Ю. и др. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 TAXA с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 7. С. 73 – 76.
4. Дифрактометрическое определение криолитового модуля закаливаемых и медленноохлажденных электролитов алюминиевых ванн с добавками фторидов кальция и магния: временная инструкция. — Л.: ВАМИ, 1982. С. 27.
5. Кирик С. Д., Якимов И. С. Технологический контроль электролита в алюминиевом производстве: сб. материалов междунар. конф. «Стратегические приоритеты и инновации в производстве цветных металлов и золота», Красноярск, 2006.
6. Якимов И. С. Информационно-поисковая система рентгенофазового анализа / Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2009616184 от 10.11.2009.
7. Якимов И. С. Метод кластерной рентгенофазовой идентификации многофазных материалов / Контроль. Диагностика. 2010. № 7. С. 12 – 17.
8. Международный банк данных ICSD по кристаллоструктурным данным. http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_publications.html (дата обращения 5 июля 2022).
9. Якимов И. С., Дубинин П. С., Пиксина О. Е. Регуляризованный мультирефлексный метод ссылок интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 12. С. 21 – 26.
10. Young R. A. (ed.) The Rietveld Method. — Oxford University Press, 1995. — 298 p. DOI: 10.1002/crat.2170300412
11. Bish D. L., Howard S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 86 – 91. DOI: 10.1107/S0021889887009415
12. Saville A. I., Creuziger A., Mitchell E. B., et al. MAUD Rietveld Refinement Software for Neutron Diffraction Texture Studies of Single- and Dual-Phase Materials / Integr. Mater. Manuf. Innovation. 2021. Vol. 10. P. 461 – 487. DOI: 10.1007/s40192-021-00224-5
13. Toby B. H. International Tables for Crystallography / Powder Diffr. 2019. Vol. H. Ch. 4.7. P. 465 – 472. DOI: 10.1107/97809553602060000962
14. Coelho A. A., Evans J., Evans I., et al. The TOPAS symbolic computation system / Powder Diffr. 2011. Vol. 26. Suppl. S1. P. S22 – S25. DOI: 10.1154/1.3661087
15. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / Nucleic Acids Res. 2012. Vol. 40. N D1. P. D420 – D427. DOI: 10.1093/nar/gkr900

REFERENCES

1. Korneev S. I. International review of the non-ferrous metals market / Tsvet. Met. 2022. N 1. P. 5 – 6 [in Russian].
2. Yakimov I. S., Dubinin P. S., Zaloga A. N., et al. Development of industry standard samples of the electrolyte of aluminum electrolyzers / Stand. Obraztsy. 2008. N 4. P. 34 – 42 [in Russian].
3. Finkelstein A. L., Pochuev N. M., Pavlov L. Yu., et al. X-ray fluorescence spectrometer ARL 9800 TAXA with a diffraction channel: determination of the cryolite ratio of aluminum baths / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2001. Vol. 67. N 7. P. 73 – 76 [in Russian].
4. Diffractometric determination of the cryolite module of quenched and slowly cooled electrolytes of aluminum baths with additions of calcium and magnesium fluorides: Temporary instruction. — Leningrad: VAMI, 1982. P. 27 [in Russian].
5. Kirik S. D., Yakimov I. S. Technological control of electrolyte in aluminum production / Proc. of int. conference “Strategic priorities and innovations in the production of non-ferrous metals and gold”, Krasnoyarsk, 2006 [in Russian].
6. Yakimov I. S. Information retrieval system of X-ray phase analysis / Certificate of state registration of the computer program N 2009616184 dated 11/10/2009 [in Russian].
7. Yakimov I. S. Method of cluster X-ray phase identification of multiphase materials / Kontrol'. Diagn. 2010. N 7. P. 12 – 17 [in Russian].
8. ICSD International Data Bank for Crystal Structure Data. http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_publications.html (accessed July 5, 2022).
9. Yakimov I. S., Dubinin P. S., Piksina O. E. Regularized multireflex method of reference intensities for quantitative X-ray phase analysis of polycrystalline materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 12. P. 21 – 26 [in Russian].
10. Young R. A. (ed.) The Rietveld Method. — Oxford University Press, 1995. — 298 p. DOI: 10.1002/crat.2170300412
11. Bish D. L., Howard S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method / J. Appl. Cryst. 1988. Vol. 21. P. 86 – 91. DOI: 10.1107/S0021889887009415
12. Saville A. I., Creuziger A., Mitchell E. B., et al. MAUD Rietveld Refinement Software for Neutron Diffraction Texture Studies of Single- and Dual-Phase Materials / Integr. Mater. Manuf. Innovation. 2021. Vol. 10. P. 461 – 487. DOI: 10.1007/s40192-021-00224-5
13. Toby B. H. International Tables for Crystallography / Powder Diffr. 2019. Vol. H. Ch. 4.7. P. 465 – 472. DOI: 10.1107/97809553602060000962
14. Coelho A. A., Evans J., Evans I., et al. The TOPAS symbolic computation system / Powder Diffr. 2011. Vol. 26. Suppl. S1. P. S22 – S25. DOI: 10.1154/1.3661087
15. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / Nucleic Acids Res. 2012. Vol. 40. N D1. P. D420 – D427. DOI: 10.1093/nar/gkr900

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-30-36>

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОЦЕНОК ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ В СООТВЕТСТВИИ С ISO 5725-6 «ТОЧНОСТЬ (ПРАВИЛЬНОСТЬ И ПРЕЦИЗИОННОСТЬ) МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ. ЧАСТЬ 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ТОЧНОСТИ НА ПРАКТИКЕ»

© **Мария Ивановна Кравцова***, **Татьяна Юрьевна Труханович**,
Оксана Юльяновна Винокурова

Открытое акционерное общество «Белорусский металлургический завод — управляющая компания холдинга «Белорусская металлургическая компания», Беларусь, 247210, Гомельская обл., г. Жлобин, ул. Промышленная, д. 37;

*e-mail: mn.czl@bmz.gomel.by

*Статья поступила 29 декабря 2021 г. Поступила после доработки 28 июля 2022 г.
Принята к публикации 25 августа 2022 г.*

В целях выбора метода, обеспечивающего более высокую точность определения меди в латунном покрытии, оценили показатели правильности и прецизионности двух методов: комплексонометрического титрования и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). При титриметрическом определении меди пробы двух стандартных образцов (латуни и металлокорда) растворяли в смеси аммиака и перекиси водорода и титровали раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого; для атомно-абсорбционного анализа пробы растворяли в азотной кислоте. В эксперименте принимали участие две лаборатории. Приведены результаты определения меди и рассчитанные показатели прецизионности (повторяемость и воспроизводимость) методов. Внутрिलाбораторную и общую прецизионность методов сравнили с применением критерия Фишера, а общее среднее содержание меди сравнили с его аттестованным значением в стандартном образце латуни в соответствии с ISO 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике». Установлено, что из двух рассмотренных методов определения меди в латунном покрытии атомно-абсорбционный метод является более точным, так как имеет приемлемые показатели прецизионности и правильности.

Ключевые слова: сравнение методов измерений; прецизионность метода анализа; правильность метода анализа; ISO 5725.

EXPERIENCE OF USING THE EVALUATIONS OF THE REPEATABILITY AND REPRODUCIBILITY IN COMPARING TEST METHODS ACCORDING TO ISO 5725-6 “ACCURACY (TRUENESS AND PRECISION) OF METHODS AND MEASUREMENT RESULTS. PART 6. USING PRECISION VALUES IN PRACTICE”

© **Maria I. Kravtsova***, **Tatiana Yu. Truhanovich**, **Oksana Yu. Vinokurova**

Open Joint Stock Company “Byelorussian Steel Works — management company of “Byelorussian Metallurgical Company” holding”, 37, Promyshlennaya ul., Zhlobin, Gomel region, 247210, Belarus; *e-mail: mn.czl@bmz.gomel.by

Received December 29, 2021. Revised July 28, 2022. Accepted August 25, 2022.

The trueness and precision indicators of two methods — complexometric titration and atomic absorption spectrometry (AAS) — were evaluated to select a method that would provide a higher accuracy of copper determination in a brass coating. In the titrimetric method of copper determination, the brass coating was dissolved in a mixture of ammonia and hydrogen peroxide and titrated with a solution of Trilon B in the presence of xylenol orange indicator, whereas for the atomic absorption method the coating was dissolved in nitric acid and the test solution was measured on an atomic absorption spectrometer. Two laboratories took part in the experiment. The results of measurements and the calculated precision indicators (repeatability and reproducibility) for both methods are presented. The intra-laboratory (intermediate precision) and general precision of the methods was compared using the Fisher test, whereas the overall average copper content was compared with the certified value of a standard brass sample in accordance with ISO

5725-6 "Accuracy (trueness and precision) of methods and measurement results. Part 6. Using precision values in practice." It is shown that the atomic absorption method is the most accurate among two considered methods for determining the mass content of copper in a brass coating, as it has acceptable indicators of precision and trueness.

Keywords: comparison of measurement procedures; precision of analytical method; trueness of analytical method; ISO 5725.

Введение

Для определения состава латунного покрытия и, в частности, меди, обычно используют несколько различных методов: комплексонометрическое титрование, атомно-абсорбционную спектрометрию, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой; рентгенофлуоресцентный анализ, спектрофотометрию. При этом в рамках одного и того же метода в различных лабораториях могут применяться различные реагенты для растворения латунного покрытия и различные индикаторы для определения конечной точки титрования. Значения массы и разбавления пробы на стадии пробоподготовки могут различаться, как и классы точности используемой мерной посуды и типы измерительного оборудования. Это приводит к тому, что результаты анализа одного и того же образца в двух лабораториях могут существенно различаться [1 – 4].

Для урегулирования разногласий между лабораториями разных предприятий в двух лабораториях Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК» проведены испытания государственного стандартного образца состава латуни ГСО 9080–2008 VSL 2-1 и образца металлокорда конструкции 2×0,30 НТ производства ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК» методами комплексонометрического титрования и атомно-абсорбционной спектрометрии. Цель работы заключалась в выборе метода, обеспечивающего более высокую точность определения меди, путем оценки и сравнения показателей правильности и прецизионности методов.

Экспериментальная часть

Титриметрический (объемный) анализ основан на измерении объема раствора реактива известной концентрации, затрачиваемого на реакцию с определяемым элементом или соединением [5 – 7]. В данной работе использовали комплексонометрическое титрование, момент окончания реакции определяли по изменению цвета индикатора.

Методика выполнения измерений. Для металлокорда: образец массой 2,5 г разрезали на отрезки длиной около 2 см и помещали в стакан с травильным раствором из смеси аммиака и перекиси водорода, перемешивали в течение 15 мин

или до исчезновения с поверхности проволоки желтых следов латунного покрытия, затем при помощи магнита извлекали из раствора образец.

Для стандартного образца латуни: навеску латуни массой 1,0000 г растворяли в 20 см³ концентрированной азотной кислоты, количественно переносили в мерную колбу на 1000 см³, доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, затем отбирали аликвоту 10 см³ полученного раствора и переносили в стакан. Поскольку в состав латуни входят ионы меди и цинка, на первом этапе проводили маскирование ионов меди тиосульфатом натрия.

Разбавляли раствор образца дистиллированной водой до 150 см³, добавляли 0,1 %-ный водный раствор ксиленолового оранжевого, затем раствор азотной кислоты (1:5) до изменения фиолетового цвета раствора на желтый. Добавляли 5 см³ буферного раствора с рН 5,2, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 9 г/см³ и 5 см³ тиосульфата натрия с концентрацией 12 г/см³, затем перемешивали и титровали для определения цинка 0,0156 М раствором трилона Б до изменения окраски с фиолетовой на желтую.

Для демаскирования меди добавляли 5 см³ перекиси водорода, перемешивали раствор в течение 1 – 2 мин и определяли медь титрованием 0,0156 М раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски в желтую.

По объемам раствора, затраченным на титрование, рассчитывали массы цинка и меди, затем массовую долю меди в латуни.

Атомно-абсорбционный анализ основан на способности свободных атомов определяемого элемента селективно поглощать характеристическое резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. Анализируемую пробу переводят в раствор и подают в виде аэрозоля в пламя горелки. Излучение с определенной длиной волны для поглощения атомами элемента получают от монохроматического источника. При прохождении такого излучения через паробразное вещество степень поглощения света линейно зависит от концентрации определяемого элемента [5, 8 – 10].

Методика выполнения измерений. Для металлокорда: образец массой 1,0 г помещали в стакан вместимостью 250 см³ и добавляли 10 см³ азотной кислоты, встряхивали вручную до пол-

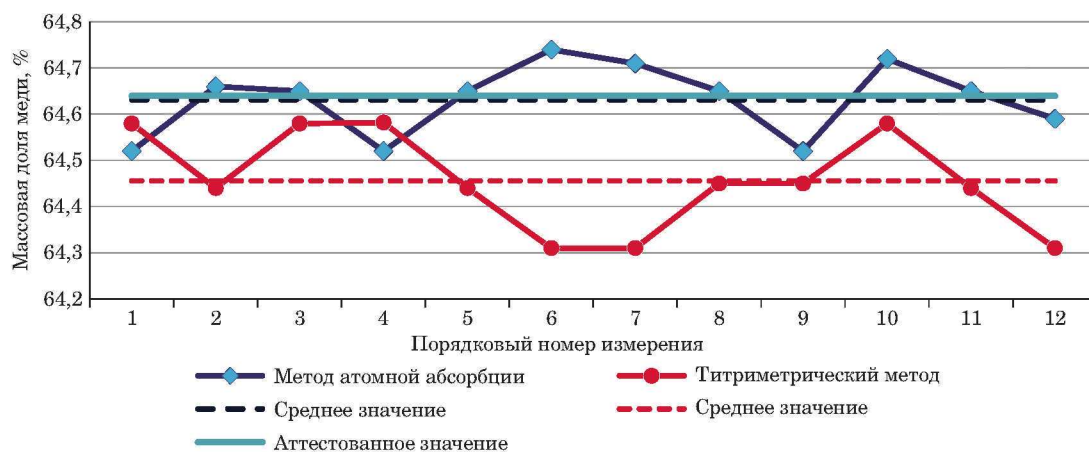


Рис. 1. Результаты определения меди в стандартном образце латуни VSL 2-1 атомно-абсорбционным и титриметрическим методами

Fig. 1. The results of measuring the mass content of copper in a standard sample of brass VSL 2-1 using atomic absorption and titrimetric methods

ного растворения латунного покрытия (вся проволока должна стать серой, без желтых следов), затем количественно переносили раствор в мерную колбу на 1000 см³, промывали образец 2–3 раза дистиллированной водой, собирая промывные воды в колбу, и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой.

Для стандартного образца латуни: навеску латуни массой 1,0000 г растворяли в 20 см³ концентрированной азотной кислоты, количественно переносили в мерную колбу на 1000 см³ и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, затем отбирали аликвоту 10 см³ полученного раствора, количественно переносили ее в мерную колбу на 100 см³, доводили объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Градуировку атомно-абсорбционного спектрометра проводили с использованием растворов меди и цинка с концентрацией 1,50; 3,00; 4,50 мг/дм³ и 0,75; 1,50; 2,25 мг/дм³ соответственно.

Измеряли концентрацию меди и цинка в исследуемых растворах методом ААС и рассчитывали массовую долю меди в латуни.

После проведения испытаний государственного стандартного образца ГСО 9080–2008 VSL 2-1 и образца металлокорда конструкции 2×0,30 НТ по титриметрической и атомно-абсорбционной методикам по полученным результатам рассчитывали показатели прецизионности для каждого метода в соответствии с требованиями ISO 5725-2 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений» [11–13]. Затем показатели преци-

зионности методов сравнивали с применением критерия Фишера F в соответствии с ISO 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике» [11–14]. Правильность методов также оценивали в соответствии с ISO 5725-6.

Обсуждение результатов

Проведение испытаний государственного стандартного образца латуни VSL 2-1. Аттестованное содержание меди в данном ГСО составляет 64,64 %. В эксперименте принимали участие две лаборатории, которые представляли по шесть результатов измерений каждая. Испытания в каждой лаборатории состояли из трех групп по два испытания. В каждой группе результаты получены в условиях повторяемости. Для разных групп испытаний соблюдались условия воспроизводимости (разные дни, разное оборудование, разные операторы) [4, 15].

Результаты испытаний представлены на рис. 1 (порядковые номера 1–6 соответствуют результатам измерений, выполненным в первой лаборатории, 7–12 — во второй лаборатории).

Общее среднее значение результатов испытаний, среднее квадратическое отклонение и разность среднего и аттестованного значений приведены в табл. 1.

Из рис. 1 видно, что при использовании метода ААС полученное значение массовой доли меди очень близко к аттестованному, а для титриметрического метода оно отличается от аттестованного на 0,2 %. Результаты определения меди разными методами перекрываются только в небольшой области значений — около 0,1 %. Разброс результатов измерений по отношению к среднему

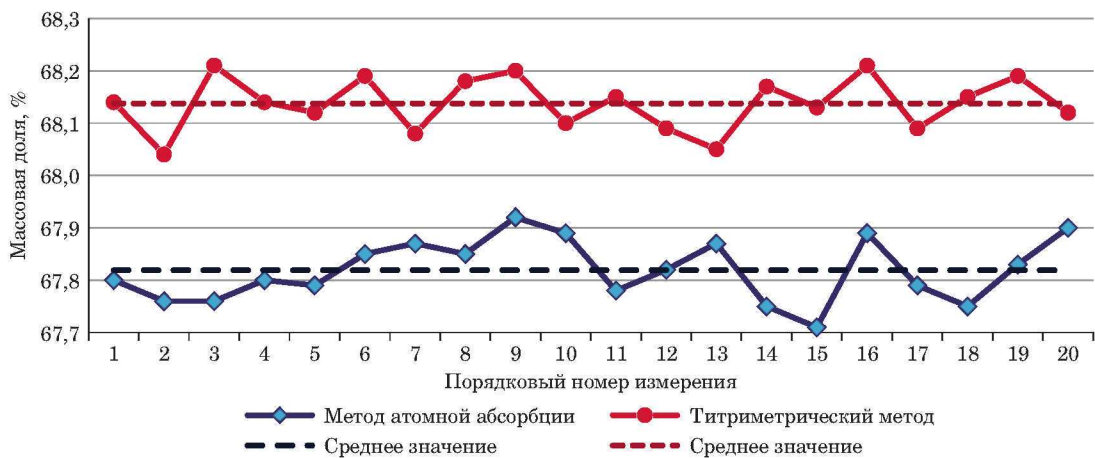


Рис. 2. Результаты определения меди в латунном покрытии образца металлокорда титриметрическим и атомно-абсорбционным методами

Fig. 2. The results of measuring the mass content of copper in brass coating of steel cord sample by titrimetric and atomic absorption methods

значению согласно табл. 1 меньше для метода ААС.

Проведение испытаний образца металлокорда. Использовали металлокорд конструкции 2×0,30 НТ производства ОАО «БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК». В эксперименте принимали участие две лаборатории, которые представляли по 10 результатов измерений каждая. Испытания в каждой лаборатории состояли из пяти групп по два испытания. В каждой группе результаты получены в условиях повторяемости. Для разных групп испытаний соблюдались условия воспроизводимости (разные дни, разное оборудование, разные операторы).

Результаты испытаний представлены на рис. 2 (порядковые номера 1 – 10 соответствуют результатам измерений, выполненных в первой лаборатории, 11 – 20 — во второй лаборатории).

Общее среднее значение результатов испытаний и среднее квадратическое отклонение приведены в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что результаты определения меди разными методами не перекрываются и разница между крайними значениями для двух методов составляет около 0,1 %. Разброс результатов измерений по отношению к среднему значению согласно табл. 2 немного меньше для титриметрического метода.

Расчет показателей прецизионности. Рассчитанные по результатам испытаний государственного стандартного образца латуни и образца металлокорда показатели прецизионности для двух методов представлены в табл. 3.

Показатели прецизионности методов отличаются незначительно. Разность между средними значениями массовой доли меди, полу-

Таблица 1. Общее среднее значение результатов испытаний, среднее квадратическое отклонение и разность от аттестованного значения государственного стандартного образца латуни VSL 2-1

Table 1. Total mean value of test results, standard deviation and difference from the certified value of the state standard reference sample of brass VSL 2-1

Параметр	ААС	Титриметрический метод
Общее среднее значение массовой доли меди, %	64,632	64,456
Среднеквадратическое отклонение	0,07802	0,10736
Разность между средним и аттестованным значениями массовой доли меди, %	0,008	0,184

Таблица 2. Общее среднее значение и среднее квадратическое отклонение результатов испытаний образца металлокорда

Table 2. The total mean value and standard deviation of test results of the steel cord sample

Параметр	ААС	Титриметрический метод
Общее среднее значение массовой доли меди, %	67,820	68,139
Среднеквадратическое отклонение	0,05911	0,05139

Таблица 3. Показатели прецизионности методов по результатам определения меди в государственном стандартном образце латуни VSL 2-1 и образца металлокорда

Table 3. Precision indicators of the methods based on the results of copper determination in the standard reference material of brass VSL 2-1 and in a metal cord sample

Метод анализа	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , %	Предел воспроизводимости R , %	Общее среднее значение $\bar{y}$, %
ГСО латуни VSL 2-1					
AAC	0,087	0,24	0,097	0,27	64,632
Титриметрический	0,087	0,24	0,109	0,31	64,456
Образец металлокорда					
AAC	0,056	0,16	0,059	0,17	67,820
Титриметрический	0,060	0,17	0,068	0,19	68,139

Таблица 4. Значения параметров, используемых для оценки внутрилабораторной и общей прецизионности

Table 4. Values of the parameters used to evaluate the intra-laboratory (intermediate precision) and overall precision

Параметр	ГСО латуни VSL 2-1	Образец металлокорда
Внутрилабораторная прецизионность F_r	1,000	1,160
Критическое значение $F_{\alpha/2}$ при уровне значимости 0,05	0,183	0,269
Критическое значение $F_{(1-\alpha/2)}$ при уровне значимости 0,05	5,461	3,718
Общая прецизионность F_R	1,440	1,467
Критическое значение $F_{\alpha/2}$ при уровне значимости 0,05	0,150	0,248
Критическое значение $F_{(1-\alpha/2)}$ при уровне значимости 0,05	6,681	4,026

ченными атомно-абсорбционным и титриметрическими методами, составляет 0,176 % для стандартного образца латуни и 0,319 % для образца металлокорда.

Сравнение прецизионности методов измерений с применением критерия Фишера F. Согласно п. 8 ISO 5725-6 проведено сравнение прецизионности двух методов измерений по результатам испытаний стандартного образца латуни VSL 2-1 и образца металлокорда.

Оценена внутрилабораторная и общая прецизионность с применением критерия Фишера. Расчеты проведены в соответствии с п. 8.4.9.2.2 ISO 5725-6.

Используемые для оценки параметры приведены в табл. 4.

Внутрилабораторную прецизионность оценивали по следующему неравенству:

$$F_{\alpha/2} \leq F_r \leq F_{(1-\alpha/2)}. \quad (1)$$

Для результатов анализа стандартного образца латуни оно выглядит следующим образом: $0,183 \leq 1,000 \leq 5,461$. Значение внутрилабораторной прецизионности удовлетворяет неравенству, следовательно, нет оснований полагать, что методы имеют различную внутрилабораторную прецизионность.

Для результатов анализа образца металлокорда неравенство также выполняется: $0,269 \leq$

$\leq 1,160 \leq 3,718$, следовательно, и в этом случае методы имеют сравнимую внутрилабораторную прецизионность.

Общую прецизионность оценивали по следующему неравенству:

$$F_{\alpha/2} \leq F_R \leq F_{(1-\alpha/2)}. \quad (2)$$

Для результатов анализа ГСО латуни $0,150 \leq 1,440 \leq 6,681$, в случае образца металлокорда $0,248 \leq 1,467 \leq 4,026$, следовательно, оба метода имеют сравнимую общую прецизионность.

Сравнение правильности методов измерений. Проведено сравнение общего среднего значения содержания меди с его аттестованным значением в стандартном образце латуни VSL 2-1 в соответствии с п. 8.4.9.3.1 ISO 5725-6 (табл. 5).

Общее среднее значение результатов, полученных каждым методом, сравнивали с аттестованным значением содержания меди в ГСО латуни VSL 2-1:

$$|\mu - \bar{y}| \leq 2\sqrt{\frac{1}{p} \left[S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n} \right) S_r^2 \right]}. \quad (3)$$

Приемлемость смещений оценивали по неравенству:

$$|\mu - \bar{y}| \leq \delta_m/2. \quad (4)$$

Таблица 5. Значения параметров, используемых для сравнения правильности методов**Table 5.** Values of the parameters used to compare the trueness of the methods

Параметр	ААС	Титриметрия
Количество групп, p	6	6
Количество испытаний в одной группе, n	2	2
Стандартное отклонение повторяемости, S_r , %	0,087	0,087
Стандартное отклонение воспроизводимости, S_R , %	0,097	0,109
Общее среднее значение, $\bar{y}$, %	64,632	64,456
Аттестованное значение массовой доли меди в VSL 2-1, μ , %	64,64	64,64
Минимальное значение разности между ожидаемым и аттестованным значениями массовой доли меди, δ_m , %	0,1096	0,1332
Обнаруживаемое значение разности между смещениями ААС и титриметрического метода, λ , %	0,191	

Для атомно-абсорбционного метода неравенство (3) имеет вид: $0,008 \leq 0,0612$, следовательно, разность между общим средним значением результатов, полученных с использованием данного метода, и аттестованным значением содержания меди статистически незначима.

Неравенство (4) имеет вид: $0,008 \leq 0,0548$, следовательно, нет оснований полагать, что метод имеет неприемлемое смещение.

Для титриметрического метода неравенство (3) имеет вид: $0,184 > 0,0735$, следовательно, разность между общим средним значением результатов, полученных с использованием данного метода, и аттестованным значением статистически значима.

Неравенство (4) имеет вид: $0,184 > 0,0666$, значит, есть основания полагать, что метод имеет неприемлемое смещение.

Сравнение общих средних значений с аттестованным содержанием меди в ГСО латуни показывает, что для метода ААС смещение незначительно и приемлемо, а титриметрический метод имеет неприемлемое смещение.

Сравнили также средние значения содержания меди, полученные разными методами, в соответствии с п. 8.4.9.3.2 ISO 5725-6 (см. табл. 5).

Для сравнения средних значений результатов испытаний ГСО латуни VSL 2-1, полученных двумя методами, использовали неравенство:

$$\left| \frac{\bar{y}_A - \bar{y}_T}{S} \right| \leq 2,0. \quad (5)$$

Приемлемость разности между смещениями для обоих методов оценивали в соответствии с неравенством:

$$|\bar{y}_A - \bar{y}_T| \leq \frac{\lambda}{2}. \quad (6)$$

Для атомно-абсорбционного метода в сравнении с титриметрическим неравенство (5) имеет

вид: $3,68 > 2,0$, следовательно, разница между средними значениями для данных методов статистически значима.

Неравенство (6) имеет вид: $0,176 > 0,096$, значит, есть основания полагать, что разность между смещениями для данных методов неприемлема.

Сравнение средних значений содержания меди, полученных разными методами, показывает, что для данных методов разница между средними значениями статистически значима и есть основания полагать, что разность между смещениями неприемлема.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что из двух рассмотренных методов определения меди в латунном покрытии ААС является наиболее точным, так как имеет приемлемые показатели прецизионности и правильности. Титриметрический метод имеет приемлемые показатели прецизионности, но неприемлемое смещение. При этом существенным преимуществом ААС по сравнению с титриметрическим методом является экспрессность, что делает предпочтительным использование ААС в лаборатории с промышленным объемом испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пливер Ю. Л., Кузьмин И. М., Пырина М. П., Степановских В. В. Точность аналитического контроля черных металлов. — М.: Металлургия, 1994. — 256 с.
2. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Аналитический контроль в металлургическом производстве: уч. пособие. — М.: Академкнига, 2006. — 352 с.
3. Веденев А. В. и др. БМЗ — управляющая компания холдинга «БМК». — Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2019. — 315 с.
4. Мосичев В. И., Калинин И. П., Николаев Г. И. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: справочник. — СПб.: НПО «Профессионал», 2007. — 1092 с.

5. **Немененок Б. М., Гурченко П. С., Рафальский И. В.** Контроль качества продукции металлургического производства: уч. пособие. — Минск: БНТУ, 2007. — 408 с.
6. **Харитонов Ю. Я.** Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн.: Учебник для вузов. — М.: Высшая школа, 2003. — 559 с.
7. **Коростелев П. П.** Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии: справочник. — М.: Металлургия, 1984. — 272 с.
8. **Дробышев А. И.** Основы атомного спектрального анализа: уч. пособие. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1997. — 200 с.
9. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — Москва: Техносфера, 2009. — 782 с.
10. **Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д.** Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справочник. — СПб.: Профессинал, 2006. — 715 с.
11. ISO 5725-1:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions. <https://www.iso.org/standard/11833.html> (дата обращения 28 июля 2022 г.).
12. ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (дата обращения 28 июля 2022 г.).
13. ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (дата обращения 28 июля 2022 г.).
14. **Дерффель К.** Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
15. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 3. — СПб.: Мир и семья, 2004. — 692 с.
3. **Vedeneev A. V., et al.** Hardware production: A Practical Guide. OJSC “BMZ — managing company of holding “BMK” / Gomel’: P. O. Sukhoi State Technical University, 2019. — 315 p. [in Russian].
4. **Mosichev V. I., Kalinkin I. P., Nikolaev G. I.** Metals and alloys. Analysis and research. Analytical control of the composition of materials in ferrous and non-ferrous metallurgy. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2007. — 1092 p. [in Russian].
5. **Nemenenok B. M., Gurchenko P. S., Rafalski I. V.** Quality control for metallurgical products: study guide. — Minsk: BNTU, 2007. — 408 p. [in Russian].
6. **Kharitonov Yu. Ya.** Analytical chemistry (analytics): Textbook for universities. — Moscow: Vysshaya shkola, 2003. — 559 p. [in Russian].
7. **Korostelev P. P.** Photometric and complexometric analysis in metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1984. — 272 p. [in Russian].
8. **Drobyshev A. I.** Fundamentals of Atomic Spectral Analysis: study guide. — St. Petersburg: Izd. SPb univ., 1997. — 200 p. [in Russian].
9. **Pupyshev A. A.** Atomic absorption spectral analysis. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 782 p. [in Russian].
10. **Mosicheva V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D.** Metals and alloys. Analysis and research. Atomic spectroscopy methods. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis. — St. Petersburg: Professional, 2006. — 715 p.
11. ISO 5725-1:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions. <https://www.iso.org/standard/11833.html> (accessed July 28, 2022).
12. ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (accessed July 28, 2022).
13. ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values. <https://www.iso.org/standard/11834.html> (accessed July 28, 2022).
14. **Doerffel K.** Statistik in der analytischen Chemie. — Dt. Verlag fur Grundstoffindustrie, 1987. — 192 s.
15. New handbook of chemist and technologist. Analytical chemistry. Part 3. — St. Petersburg: Mir i sem'ya, 2004. — 692 p. [in Russian].

REFERENCES

1. **Pliner Yu. L., Kuzmin I. M., Pyrina M. P., Stepanovskikh V. V.** Accuracy of analytical control of ferrous metals. — Moscow: Metallurgiya, 1994. — 256 p. [in Russian].
2. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Analytical control in metallurgical production. — Moscow: Akademkniga, 2006. — 352 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-37-42>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ОБРАЗЦАХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© **Михаил Александрович Горбовец, Петр Сергеевич Мараховский*,
Никита Николаевич Воробьев, Яков Михайлович Гуревич**

Всероссийский НИИ авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: petr_marakhovskiy@mail.ru

*Статья поступила 2 апреля 2022 г. Поступила после доработки 16 мая 2022 г.
Принята к публикации 15 июня 2022 г.*

Изменения температуры стеклования полимеров зависят от условий ее определения. В работе представлены результаты исследования температурных полей в образцах полимерных материалов методом динамического механического анализа. Анализировали изменения температуры стеклования полимерной отливки ВСЭ-34 и профиля температур в полимерной матрице ЭД-20/ДАФС. Для коррекции результатов испытаний поправочной функцией использовали стандартные образцы плавления. Установлено, что наибольшее отклонение температуры наблюдается при измерениях в средах аргона и гелия со скоростями нагрева 1, 2,5 и 5 К/мин. Распределение температуры по образцу полимерной отливки крайне неоднородно. Разница между температурой в середине и на расстоянии 1/4 от края образца составляет 16 °С (среда — аргон, скорость — 5 К/мин). Кроме того, при скорости 1 К/мин отмечены аномально низкие значения показателя стеклования. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики и уточнения результатов испытаний в различных газовых средах, а также уменьшения их продолжительности.

Ключевые слова: температура стеклования; полимер; релаксационная спектроскопия; калибровка; инертная атмосфера.

STUDY OF TEMPERATURE FIELDS IN SAMPLES OF POLYMER MATERIALS USING DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

© **Mikhail A. Gorbovets, Petr S. Marakhovskiy*,
Nikita N. Vorobyov, Yakov M. Gurevich**

All-Russian scientific research institute of aviation materials NRC “Kurchatov Institute” — VIAM, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: petr_marakhovskiy@mail.ru

Received April 2, 2022. Revised May 16, 2022. Accepted June 15, 2022.

The goal of the study is to reveal the dependence of the glass transition temperature on conditions of its determination. We present the results of studying temperature fields in the samples of polymer materials by the method of dynamic mechanical analysis. Changes in the glass transition temperature of the polymer casting VSE-34 and the temperature profile in the polymer matrix ED-20/DAFS were analyzed. Standard melting samples were used to correct the test results using the correction function. It is shown that the most significant temperature deviations are observed when measured in argon and helium media with heating rates of 1, 2, 5, and 5 K/min. The temperature distribution over the polymer casting sample is highly non-uniform. The difference between the temperature in the middle and at a distance of 1/4 from the edge of the sample equals 16°C (medium — argon, heating rate — 5 K/min). Moreover, at a heating rate of 1 K/min, abnormally low values of the glass transition index were marked. The results obtained

can be used to improve the measurement procedure, reduce test duration and refine the results of tests in various gaseous media.

Keywords: glass transition temperature; polymer; relaxation spectrometry; calibration; inert atmosphere.

Введение

При анализе теплофизических свойств материалов применяют как стационарные, так и нестационарные методы исследований [1, 2]. Все эти методы относительные, и метрологическое обеспечение измерений определяется исключительно эталонной базой, которая имеет ограничения по температуре: 1800 К — для теплового расширения, 3000 — для теплоемкости, 1100 К — для теплопроводности высокопористых материалов (ГОСТ 8.018–2007, 8.176–85, 8.140–2009) [3].

Отметим, что нестационарные методы вследствие фиксации только скорости нагрева и средней температуры отнесения позволяют исключить определение тепловых потоков и учет теплопотерь. Кроме того, они снижают требования к тепловой защите образца от внешних воздействий. Однако расчетные уравнения теплопроводности оказываются более сложными (по сравнению со стационарными методами) и требуют строго обеспечения начальных и граничных условий эксперимента.

В приборе динамического механического анализа (ДМА) нагрузка образца осуществляется в условиях квазистационарного нагрева с одновременной фиксацией показателей жесткости образца и внутреннего трения.

В случае исследования полимеров возникают известные сложности в определении температуры отнесения, поскольку такие материалы характеризуются низкой теплопроводностью и в них могут формироваться значительные температурные градиенты, в том числе за счет самонагрева. Специально разработанный образец из стеклопластика с индиевым стержнем позволяет вносить поправки по температуре, но только в определенном температурном интервале. Корректировка во всем температурном диапазоне испытаний не возможна (ГОСТ Р 56753–2015). В инструкции по эксплуатации на оборудование и методике поверки прибора регламентирующая процедура калибровки по температуре также отсутствует. Ранее при измерениях методом ДМА влияние температурной калибровки на температуру стеклования и температурный градиент не исследовали. Была проведена оценка влияния продувочного газа на температуру стеклования [4].

Цель работы — исследование температурного профиля по образцу материала и оценка его влияния на регистрируемые значения температуры стеклования.

Материалы, методика, оборудование

Для определения профиля температур в измерительной ячейке прибора применяли хромель-алюмелевые термопары типа ТХА с толщиной термоэлектриков 0,2 мм (ГОСТ Р 8.585–2001 ГСИ). Изоляцию термопреобразователей осуществляли при помощи фторопластовой оплетки. Контакт королек (диаметр — 0,75–0,83 мм) термопар с нагреваемыми поверхностями печи прибора DMA 242 обеспечивался с помощью термостойкого полиамидного скотча. Температуру на поверхности плоского нагревателя определяли в срединной плоскости образца.

Температуру в отвержденной полимерной отливке ЭД-20/ДАДФС контролировали с использованием термопар того же типа, заклеенных в срединной плоскости образца на расстояниях 1/4, 1/2 и 5/8 от торцевой поверхности. Прибором Termometr CENTER 309 фиксировали температуру каждой термопары (показания считывали через каждые 25 °С). Скорости нагрева и продувки аргоном составляли 5 К/мин и 43 мл/мин.

Температуру около термопары образца оценивали по температурам стандартных образцов (СО) плавления, размещенных между двумя пластинами стеклопластика СТП-97К. СО в виде кусочка фольги толщиной 2 мм помещали в срединной плоскости на 1/4 длины образца. В качестве СО использовали Ga (СО 2312–82, Ga марки Ga-99,9999, ТУ 48-4-350–84), In (СО 2313–82, In марки ИН-00, ГОСТ 10297–94), Sn (СО 2314–82, Sn марки ОБЧ-000, ГОСТ 860–75), Zn (СО 2315–82, Zn марки ЦВ, ГОСТ 3640–94).

Температуру стеклования отливки ВСЭ-34 (размер образца — 50 × 10 × 3 мм) — полимерной системы из модифицированной эпоксидиановой смолы и комплексной отверждающей системы дициандиамида-мочевина — определяли при нагреве со скоростями 1, 2,5 и 5 К/мин (максимальная динамическая нагрузка — 7 Н, амплитуда деформации — 10 мкм) в средах аргона и гелия с различными скоростями продувки [8]. Учитывая химическое строение композиции, можно предположить, что после отверждения в ней преимущественно будут формироваться связи типа C–C, C–N, N(R)–C(O)O.

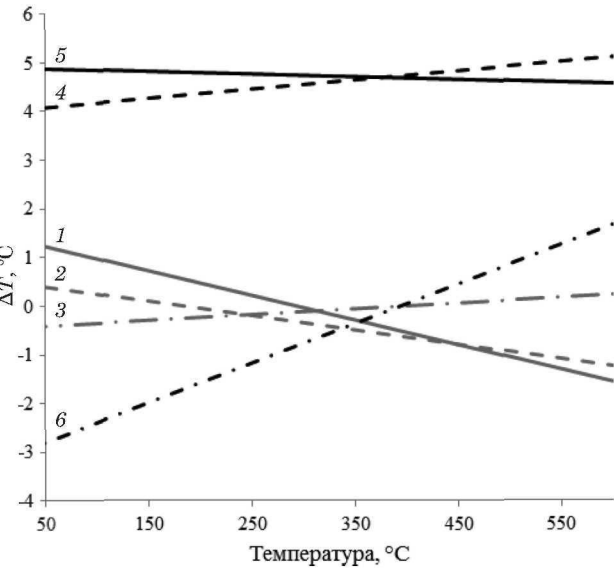


Рис. 1. Отклонения от истинных значений температуры при скоростях нагрева 5, 2,5 и 1 К/мин в инертных атмосферах He (1 – 3) и Ar (4 – 6) соответственно

Fig. 1. Deviations from the true temperature values at heating a rate of 5, 2.5, and 1 K/min in an inert atmosphere of He (1 – 3) and Ar (4 – 6), respectively

Обсуждение результатов

Перед измерением температуры стеклования полимерной матрицы ВСЭ-34 при различных скоростях нагрева проводили калибровку прибора по температуре. Калибровка необходима для учета теплопотерь и градиента температур по образцу при продувке измерительной ячейки инертным газом, благодаря которому окисление материала сводится к минимуму.

Плавление регистрировали по изменению длины образца в заданном температурном интервале.

С помощью полученных результатов создавался файл температурной калибровки, содержащий поправочные коэффициенты B_0 , B_1 , B_2 для измеряемой температуры (термопара рас-

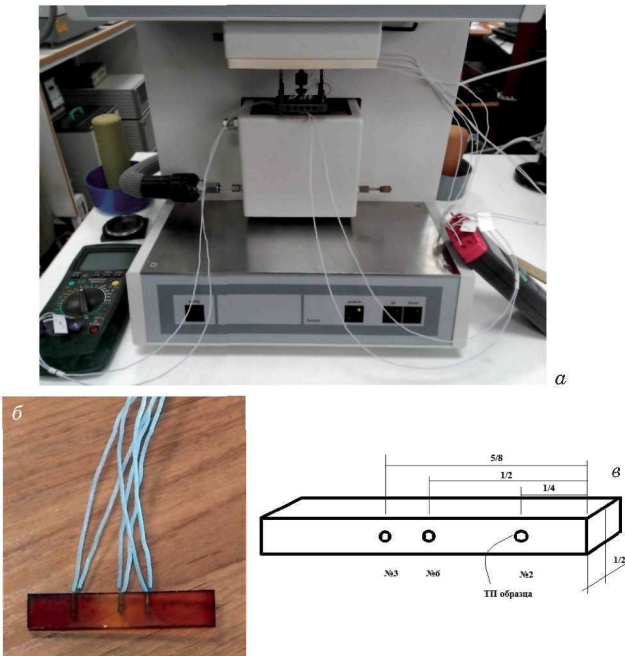


Рис. 2. Установка DMA 242C (а), образец отливки полимерной матрицы с хромель-алюмелевыми термопарами (б) и схема укладки термопар (в)

Fig. 2. DMA 242C setup (a), a sample of polymer matrix casting with chromel-alumel thermocouples (b) and thermocouple laying scheme (c)

полагалась на расстоянии 0,5 мм от боковой грани образца).

В общем виде функцию температурной калибровки можно представить в виде:

$$f(T) = B_0 + B_1 T_{\text{test}} + B_2 T_{\text{test}}^2. \tag{1}$$

В таблице приведены константы поправочной функции, на рис. 1 — отклонения от истинных значений температуры при различных скоростях нагрева в инертных атмосферах.

Видно, что в среде аргона наибольшее отклонение наблюдается при скоростях нагрева 2,5 и 5 К/мин, в среде гелия — при 5 К/мин.

Константы поправочной функции при измерениях в разных средах
Constants of correction function for measurements in different environments

Среда	Скорости продувки и нагрева	Константы		
		B_0	B_1	B_2
Аргон	43 мл/мин, 5 К/мин	3984,4	188,4	0
	43 мл/мин, 2,5 К/мин	4901,8	-55,4	0
	43 мл/мин, 1 К/мин	-3205,2	812,4	0
Гелий	70 мл/мин, 5 К/мин	1476,9	-505,2	0
	70 мл/мин, 2,5 К/мин	540,7	-295,8	0
	70 мл/мин, 1 К/мин	-471,0	117,5	0

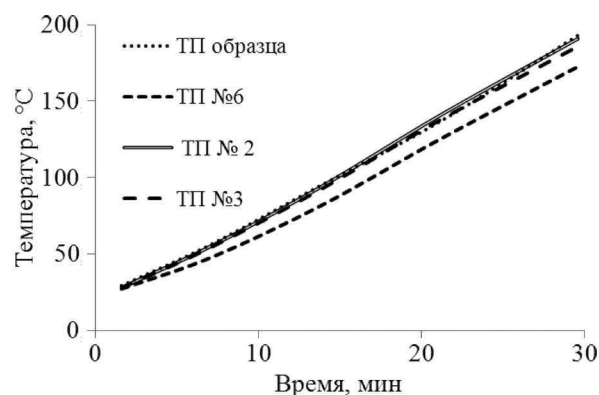


Рис. 3. Временные зависимости температуры в различных точках образца в установке DMA 242C

Fig. 3. Time dependences of the temperature at different points of the sample in a DMA 242C setup

На рис. 2 приведены схемы расположения термопар (ТП) и установки их в прибор DMA 242C. Изменения температуры во время нагрева материала в измерительной ячейке прибора фиксировали с помощью ТП образца, размещенной рядом с ТП № 2.

Получили, что показания ТП № 2, 3 и ТП образца близки по абсолютному значению (отличие составляет не более 4 °C). В случае ТП № 6 отличие в показаниях достигало 16 °C (рис. 3).

Значительные перепады температур, регистрируемые в определенной области, видимо, связаны с использованием индентора для передачи требуемой амплитудно-частотной характеристики при испытаниях. Поэтому именно в этой области можно было ожидать значительный отток тепла за счет создания теплового моста между охлаждаемым передатчиком силы и нагреваемым образцом.

Для густосшитых полимеров наблюдаются преимущественно λ -, β - и α -переходы, которые можно идентифицировать по данным анализа релаксационной спектромерии [9].

Температуру стеклования полимерной матрицы ВСЭ-34 определяли в средах аргона и гелия на частотах 1 и 10 Гц. При этом испытания проводили на одной полимерной отливке. Нагрев осуществляли до 170 °C для исключения возможного разрушения полимерной сетки и проявления неоднородности молекулярно-массового распределения. Контроль изменения массы (она оставалась неизменной) проводили до и после испытаний.

Заметим, что температуру стеклования определяют как по экстраполированному началу на зависимости динамического модуля упругости, так и по точке перегиба [6]. Ее также можно оценивать по пику модуля потерь или по первой

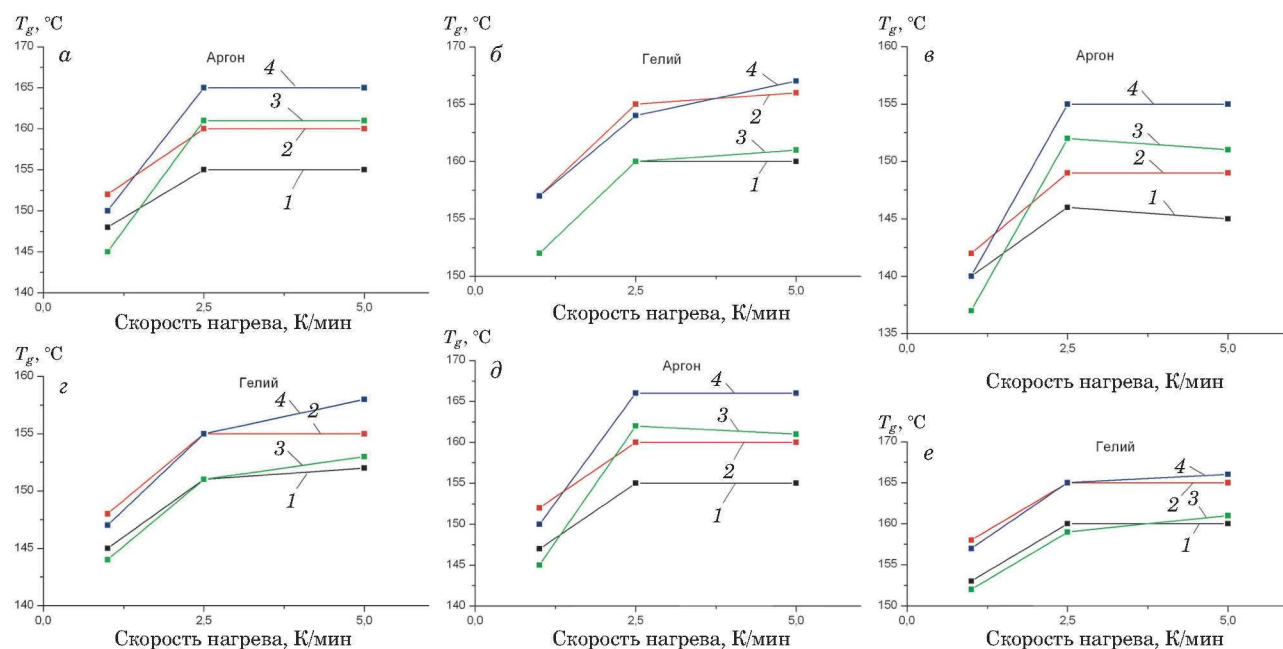


Рис. 4. Зависимости температуры стеклования T_g от скорости нагрева, полученные по ГОСТ Р 57739-2017 (а, б), ГОСТ Р 56753-2015 (в, г) и модулю потерь (д, е) (1, 2 — 1 и 10 Гц (без калибровки); 3, 4 — 1 и 10 Гц (с калибровкой))

Fig. 4. Dependences of the glass transition temperature T_g on the heating rate obtained according to GOST R 57739-2017 (a, b), GOST R 56753-2015 (c, d), and the loss modulus (e, f) (1, 2 — 1 and 10 Hz (without calibration); 3, 4 — 1 and 10 Hz (with calibration))

производной от динамического модуля упругости по температуре [10 – 13].

Результаты определения температуры стеклования по различным методикам приведены на рис. 4.

Видно, что в средах аргона и гелия при скорости 1 К/мин температуры стеклования аномально низкие. Если вводить температурную поправку при испытаниях в среде аргона (скорости — 2,5 и 5 К/мин), то значения практически совпадут со значениями, полученными в среде гелия при тех же скоростях. Природа значительных отклонений при измерении на скорости 1 К/мин требует дальнейшего анализа.

На рис. 5 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости и модуля потерь в среде аргона. Дополнительный пик на кривой модуля потерь (155 °С) можно связать с подвижностью уретановых групп в макромолекуле полимерной матрицы ВСЭ-34.

Заключение

Таким образом, исследования изменения температуры стеклования и профиля температур в образце полимерной матрицы ВСЭ-34 с помощью

хромель-алюмелевых термопар показали, что разница между температурой в середине и на расстоянии на 1/4 от края образца составляет 16 °С (среда — аргон, скорость нагрева — 5 К/мин), наименьший градиент температур наблюдается на расстоянии 1/4 от края образца. Анализ изменения поправочных коэффициентов для коррекции результатов температурных испытаний в различных средах выявил, что наименьшие значения поправочной функции реализуются в среде аргона при нагреве образца со скоростью 2,5 К/мин. В случае неиспользования поправки температурной программы разница между измеряемыми температурами стеклования в средах гелия и аргона составляет 5 – 6 °С.

Финансирование

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1 «Фундаментально-ориентированные исследования». «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [5 – 7] с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

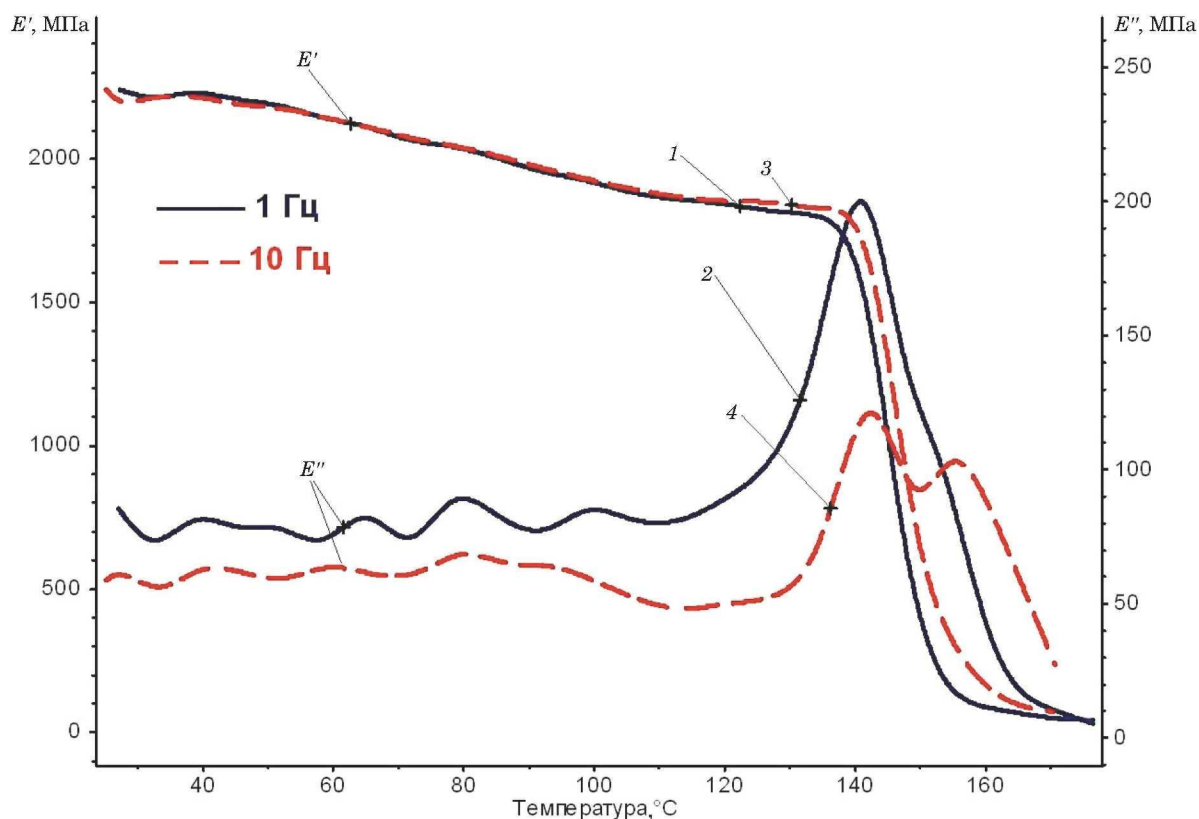


Рис. 5. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (1, 3) и модуля потерь E'' (2, 4) в среде аргона при частотах 1 и 10 Гц соответственно

Fig. 5. Temperature dependences of the dynamic modulus of elasticity E' (1, 3) and the loss modulus E'' (2, 4) in argon atmosphere at a frequency of 1 and 10 Hz, respectively

ЛИТЕРАТУРА

1. **Осипова В. А.** Экспериментальное исследование процессов теплообмена. — М.: Энергия, 1969. — 392 с.
2. **Пономарев С. В., Мищенко С. В., Дивин А. Г., Вертоградский В. А., Чуриков А. А.** Теоретические и практические основы теплофизических измерений. — М.: Физматлит, 2008. — 408 с.
3. **Платунов Е. С., Баранов И. В., Буравой С. Е., Курепин В. В.** Теплофизические измерения: учеб. пособие. — СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. — 738 с.
4. **Шимкин А. А.** Влияние продувочного газа на температуру стеклования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. № 11. Т. 80. С. 40 – 43.
5. **Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения / Деформация и разрушение материалов. 2010. № 11. С. 19 – 27.
6. **Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине / Деформация и разрушение материалов. 2010. № 12. С. 40 – 46.
7. **Каблов Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
8. **Коваль Т. В., Велигодский И. М., Громова А. А.** Исследование пластифицирующего влияния влаги на свойства ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-34 после 5 лет экспозиции в различных климатических зонах / Труды ВИАМ. 2021. № 9. Ст. 11. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116
9. **Бартенев Г. М., Бартенева А. Г.** Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия, 1992. — 384 с.
10. **Каблов Е. Н., Лаптев А. Б., Прокопенко А. Н., Гуляев А. И.** Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным воздействием статической нагрузки и климата (обзор) / Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4. С. 70 – 80. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80
11. **Старцев В. О., Молоков М. В., Постнов В. И., Старостина И. В.** Оценка влияния климатического воздействия на свойства стеклопластика марки ВПС-53К / Известия Самарского научного центра РАН. 2017. Т. 19. № 4(2). С. 220 – 228.
12. **Славин А. В., Старцев О. В.** Свойства стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия / Труды ВИАМ. 2018. № 9. Ст. 8. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82
13. **Колобков А. С.** Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) / Труды ВИАМ. 2020. № 7. Ст. 5. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-67-38-44

REFERENCES

1. **Osipova V. A.** Experimental study of heat transfer processes. — Moscow: Énergiya, 1969. — 392 p. [in Russian].
2. **Ponomarev S. V., Mishchenko S. V., Divin A. G., Vertogradsky V. A., Churikov A. A.** Theoretical and practical foundations of thermophysical measurements. — Moscow: Fizmatlit, 2008. — 408 p. [in Russian].
3. **Platunov E. S., Baranov I. V., Buravoy S. E., Kurepin V. V.** Thermophysical measurements: textbook. the manual. — St. Petersburg: SPbGUNiPT, 2010. — 738 p. [in Russian].
4. **Shimkin A. A.** The influence of purge gas on the glass transition temperature / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 11. P. 40 – 43 [in Russian].
5. **Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.** Climatic aging of composite materials for aviation purposes. I. Aging mechanisms / Deform. Razrush. Mater. 2010. N 11. P. 19 – 27 [in Russian].
6. **Kablov E. N., Startsev O. V., Krotov A. S., Kirillov V. N.** Climatic aging of composite materials for aviation purposes. II. Relaxation of initial structural disequilibrium and gradient of properties in thickness / Deform. Razrush. Mater. 2010. N 12. P. 40 – 46 [in Russian].
7. **Kablov E. N.** Innovative developments of FSUE “VIAM” SSC RF on the implementation of “Strategic directions for the development of materials and technologies of their processing for the period up to 2030” / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
8. **Koval T. V., Veligodsky I. M., Gromova A. A.** Investigation of the plasticizing effect of moisture on the properties of PCM based on the epoxy binder VSE-34 after 5 years of exposure in various climatic zones / Tr. VIAM. 2021. N 9. Art. 11 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-105-116
9. **Bartenev G. M., Barteneva A. G.** Relaxation properties of polymers. — Moscow: Khimiya, 1992. — 384 p. [in Russian].
10. **Kablov E. N., Laptev A. B., Prokopenko A. N., Gulyaev A. I.** Relaxation of polymer composite materials under prolonged exposure to static load and climate (review) / Aviats. Mater. Tekhnol. Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2021. N 4. P. 70 – 80 [in Russian]. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80
11. **Startsev V. O., Molokov M. V., Postnov V. I., Starostina I. V.** Assessment of the influence of climatic effects on the properties of fiberglass of the VPS-53K brand / Izv. Samar. NTs RAN. 2017. Vol. 19. N 4(2). P. 220 – 228 [in Russian].
12. **Slavin A. V., Startsev O. V.** Properties of fiberglass and carbon fiber plastics at an early stage of climatic impact / Tr. VIAM. 2018. N 9. Art. 8 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82
13. **Kolobkov A. S.** Polymer composite materials for various aircraft structures (review) / Tr. VIAM. 2020. N 7. Art. 5 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-67-38-44

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-43-47>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© **Антонина Игоревна Смирнова^{1*}, Леонтий Иванович Минеев¹, Илья Александрович Герасимов¹, Мария Андреевна Голубева¹, Михаил Александрович Шилов², Надежда Васильевна Усольцева¹**

¹ Ивановский государственный университет, Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, д. 39;

*e-mail: antonia_smirnova@mail.ru

² Ивановский государственный энергетический университет имени В. И. Ленина, Россия, 153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, д. 34.

*Статья поступила 31 марта 2022 г. Поступила после доработки 2 июня 2022 г.
Принята к публикации 21 июня 2022 г.*

Активно развивающийся электрический автомобильный транспорт предполагает создание токопроводящих смазок. В работе представлены установка и результаты исследования электрофизических свойств промышленно выпускаемых и модельных пластичных смазочных материалов, а также образцов аналогичной консистенции. Установка работает в диапазоне частот тока от 0,1 до 1 кГц и включает термоячейку, позволяющую варьировать толщину образцов и температуру в интервале 20 – 120 °С. Предложена методика определения вольт-амперных характеристик с дальнейшим расчетом удельной электропроводности. С помощью установки анализировали удельную электропроводность модельных пластичных смазочных материалов на основе вазелина медицинского с добавкой углеродных наноструктур — малослойных графитовых фрагментов и их модифицированных аналогов. Вазелин применяли в качестве модельной базовой основы, поскольку его реологические свойства подобны пластичным смазочным материалам, и он не содержит дополнительных присадок, влияющих на результат измерения. Установлено, что введение углеродных наноструктур в вазелин-диэлектрик превращает его в электропроводящий материал. Показано, что предложенная установка позволяет проводить исследования удельной электропроводности систем, моделирующих пластичные смазочные материалы, с достаточной точностью. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании методики исследования удельной электропроводности модельных и промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов, в том числе с токопроводящими присадками.

Ключевые слова: измерительная термоячейка; удельная электропроводность; пластичный смазочный материал; углеродные наноструктуры.

STUDY OF THE ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF PLASTIC LUBRICANTS

© **Antonina I. Smirnova^{1*}, Leonty I. Mineev¹, Ilya A. Gerasimov¹, Maria A. Golubeva¹, Mikhail A. Shilov², Nadezhda V. Usol'tseva¹**

¹ Ivanovo State University, 39, ul. Ermaka, Ivanovo, 153025, Russia; *e-mail: antonia_smirnova@mail.ru

² Ivanovo State Power Engineering University named after V. I. Lenin, 34, ul. Rabfakovskaya, Ivanovo, 153003, Russia.

Received March 31, 2022. Revised June 2, 2022. Accepted June 21, 2022.

Actively developing electric automobile transport assumes the creation of conductive lubricants. We present a setup designed to study the electrophysical properties of industrially produced and model plastic lubricants, as well as the samples of a similar consistency. The setup operates within the current frequency range from 0.1 to 1 kHz and includes a temperature-controlled measuring cell that allows changes in the sample thickness and temperature in the range from 20 to 120°C. A method for determination of current-voltage characteristics with subsequent calculation of the specific electrical conductivity is proposed. The specific electrical conductivity of model plastic lubricants based on medical vaseline added with carbon nanostructures (few-layer graphite fragments and their modified analogs) was studied using the developed setup. Vaseline was used as a base model lubricant, since its rheological properties are similar to that of plastic lubricants and it does not contain any additional additives that can affect the measurement result. The electrically conductive properties of the dispersions of carbon nanostructures and their modified analogs in vaseline were analyzed. It is shown that the introduction of carbon nanostructures into dielectric vaseline turns it into an electrically conductive material. The developed setup makes it possible to study the specific electrical conductivity of systems simulating plastic lubricants with a sufficient accuracy. The results obtained can be used to improve the methodology for studying the specific electrical conductivity.

ity of model and industrially produced plastic lubricants, including those with conductive additives.

Keywords: measuring temperature-controlled cell; specific electrical conductivity; plastic lubricant; carbon nanostructures.

Введение

В последнее время электромобили получают все большее распространение, чему способствуют глобальный энергетический кризис, неуклонное сокращение запасов невозобновляемых ископаемых источников энергии и загрязнение атмосферы выхлопными газами от транспортных средств с традиционными двигателями внутреннего сгорания [1 – 5].

Пластичные смазочные материалы (ПСМ) используются в 80 – 90 % всех вращающихся частей автомобиля (силовых агрегатах, колесных подшипниках, шасси и др.) [6]. Практика показала, что применение промышленно выпускаемых смазочных материалов в электромобилях невозможно без оптимизации их составов. Это связано с более высокими скоростями вращения элементов механических частей, существенно большими нагрузками, температурами и электрическими токами [1].

Когда напряжение между токопроводящими поверхностями превышает изолирующую способность смазочной пленки, возникают вихревые токи и электрический разряд — пробой [7, 8]. Изолирующая способность смазочной пленки зависит от ее толщины и напряженности поля пробоя смазки. Чтобы предотвратить нарастание напряжения на смазочной пленке и разрушение поверхности пары трения, необходимо использовать токопроводящие ПСМ [9 – 11].

В качестве основы для создания электропроводящих материалов применяют наночастицы, в том числе углеродные наноструктуры (УНС) [1, 11 – 13]. Вместе с тем стандарты или

утвержденные методы испытаний для определения электрофизических характеристик токопроводящих ПСМ (относительной диэлектрической проницаемости, удельной электропроводности, напряженности поля пробоя) отсутствуют [10].

Заметим, что в случае низковязких сред используют измерительную ячейку и методику определения удельной электропроводности для водных растворов электролитов [14, 15]. Однако разрешающая способность такой ячейки ограничена значениями кинематической вязкости (не более 0,1 м²/с) и температурой (до 85 °С). Для измерения удельной электропроводности ПСМ подобную ячейку применять нецелесообразно, поскольку вязкость ПСМ значительно превышает вязкость растворов электролитов. Твердые композиционные материалы исследуют с помощью цифрового моста переменного тока с частотой 1000 Гц [16]. В этом случае используют образцы определенной фиксированной толщины. Такой подход для ПСМ также не пригоден.

Цель работы — исследование электрофизических характеристик ПСМ с токопроводящими присадками с помощью установки с измерительной ячейкой, позволяющей варьировать толщину и температуру образцов.

Материалы, методика, оборудование

Использовали установку, которая включала: низкочастотный генератор сигналов ГЗ-112/1 (рабочие условия эксплуатации: температура — -10 ... 50 °С, относительная влажность воздуха — до 80 %, атмосферное давление — 450 – 800 мм рт. ст.), два универсальных цифровых вольтметра В7-35 (один работал в режиме вольтметра, другой — в режиме миллиамперметра) и оригинальную измерительную термоячейку (рис. 1, 2). Диапазоны измерений и относительные погрешности элементов электрической схемы установки приведены в таблице (f_n — установленное по шкале значение частоты в герцах).

В основе измерительной ячейки помещали измерительные электроды, выполненные из нержавеющей стали. Площадь каждого электрода составляла 78,5 мм². Нижний электрод изолировали фторопластовой вставкой. Соосность электродов регулировали винтами. Толщину зазора между измерительными электродами устанавливали с помощью микрометра. Нагрев ячейки (до 120 °С) осуществляли с помощью нагрева-

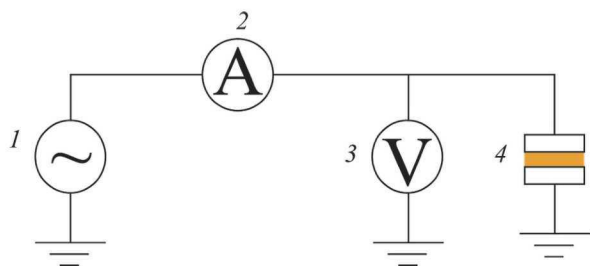


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема установки: 1 — низкочастотный генератор сигналов; 2 — миллиамперметр; 3 — вольтметр; 4 — измерительная ячейка

Fig. 1. Equivalent electrical circuit of the setup: 1 — low-frequency signal generator; 2 — milliammeter; 3 — voltmeter; 4 — measuring cell

теля. Нагревательный элемент с электронной системой терморегуляции позволял поддерживать температуру в измерительной ячейке с точностью ±0,5 °С.

Термоячейку тестировали стандартом электропроводности — раствором электролита KCl (производство США) — при температуре 25 °С. Условия работы стандарта: температура — 0 – 31 °С, диапазон удельной электропроводности — 0,064 – 0,094 мСм/см.

Чтобы исключить вклад граничных эффектов на электродах, на рис. 3 представлены линейные участки калибровочных кривых вольт-амперных характеристик (ВАХ) для стандарта KCl при разных толщинах образцов. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{1}{S} l \frac{1}{R_{\text{ВАХ}}},$$

где S — площадь электрода; l — расстояние между электродами; $R_{\text{ВАХ}}$ — сопротивление эталонного раствора на линейном участке ВАХ.

Расчет импеданса не проводили, поскольку: 1) процессы трения в подшипниках качения описываются теорией гидродинамической смазки, что максимально увеличивает емкостную составляющую комплексного показателя электрического сопротивления, необходимую для расчета импеданса; 2) толщина исследуемых образцов превышает 0,1 мм, что также характерно для гидродинамического режима трения; 3) импеданс начинает работать при толщине смазочного слоя 0,01 мм и менее и только в мегагерцовом диапазоне частоты тока, в данном случае использовались гораздо более низкие частоты (0,1 – 1 кГц).

В качестве присадок углеродного наноструктурированного материала использовали мало-слойные графитовые фрагменты (МГФ) и их азот-допированные (N-МГФ) и окисленные (О-МГФ) аналоги [17]. В качестве модельного ПСМ применяли вазелин медицинский (VM) марки ЛСР-005886/08-230708, так как он обладает физическими свойствами ПСМ, но не содержит каких-либо присадок или загустителей, которые могли бы повлиять на результаты эксперимента [18, 19].

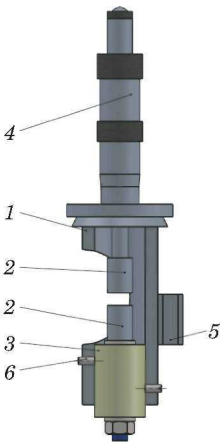


Рис. 2. Ячейка для измерения электрических свойств: 1 — основание; 2 — измерительные электроды; 3 — изолятор; 4 — микрометр; 5 — нагревательный элемент; 6 — регулирующие винты

Fig. 2. Temperature-controlled measuring cell: 1 — base; 2 — measuring electrodes; 3 — insulator; 4 — micrometer; 5 — heating element; 6 — adjusting screws

Обсуждение результатов

ВАХ образцов измеряются в контролируемых и воспроизводимых условиях (частота тока, напряжение, температура, толщина образца, концентрация УНС).

Определение ВАХ и последующий расчет удельной электрической проводимости промышленно выпускаемых ПСМ и их моделей, в том числе с дисперсиями токопроводящих присадок, проводили в статике. Это обеспечивало стабильное образование смазочной пленки постоянной толщины. Образцы различной толщины получали за счет регулирования микрометром (шаг — 0,01 мм).

На рис. 4 приведены ВАХ для дисперсий VM/МГФ с различным содержанием наногуглеродного компонента. На их основе рассчитывали удельную электропроводность систем ПСМ/УНС при напряжениях 1 и 2 В (рис. 5).

Закключение

Таким образом, разработанная экспериментальная установка, включающая оригинальную измерительную термоячейку, низкочастотный ге-

Диапазоны измерений и относительные погрешности элементов электрической схемы установки

Ranges of measurement and relative errors of the elements of the electrical circuit of the developed setup

Элемент установки	Диапазон измерений	Относительная погрешность, %
Генератор сигналов ГЗ-112/1	Частота — 10 – 10 ⁷ Гц	2 + (30/ f_n)
Универсальный цифровой вольтметр В7-35	Переменный ток — 10 ⁻⁷ – 10 А	0,4 – 3,0
	Напряжение переменного тока — 10 ⁻⁴ – 10 ³ В	0,4 – 0,8

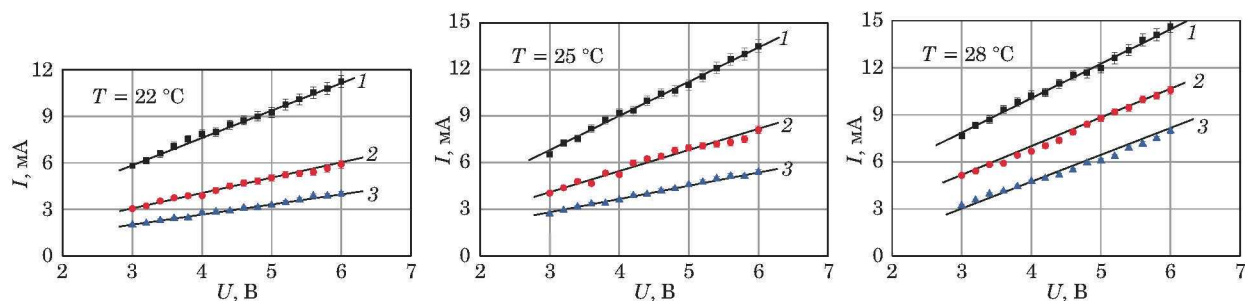


Рис. 3. Калибровочные кривые ВАХ для стандарта KCl при различных температурах и расстояниях между электродами (толщина образца) 0,3 (1), 0,5 (2) и 0,75 мм (3) (частота тока — 100 Гц)

Fig. 3. Calibration curves for KCl standard at different temperatures and distances between electrodes (sample thickness) 0.3 (1), 0.5 (2), 0.75 mm (3) (current frequency — 100 Hz)

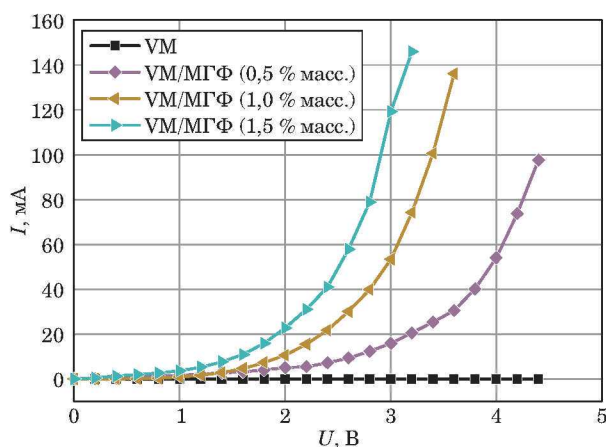


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики для дисперсий VM/MGF с различным содержанием наноуглеродного компонента МГФ (частота тока — 100 Гц, температура — 22 °C, толщина образца — 0,1 мм)

Fig. 4. Current-voltage characteristics (CVC) of VM/MGF dispersions with different content of the nanocarbon component MGF (current frequency — 100 Hz, temperature — 22°C, sample thickness — 0.1 mm)

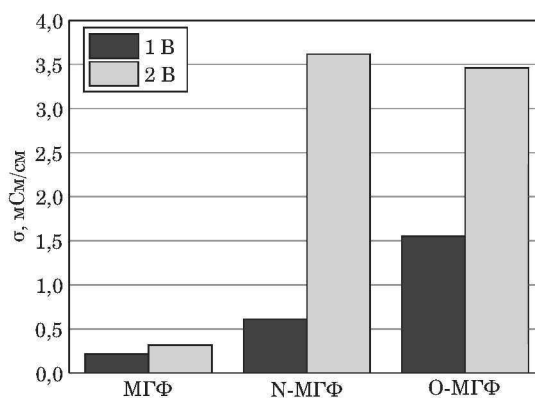


Рис. 5. Удельная электрическая проводимость σ систем на основе VM с добавкой 0,5 % масс. МГФ, N-МГФ и O-МГФ (температура — 22 °C)

Fig. 5. Specific electrical conductivity of dispersions based on VM added with 0.5 %wt. of MGF, N-MGF, O-MGF (temperature — 22°C)

нератор сигналов, миллиамперметр и вольтметр, позволяет исследовать электрофизические свойства ПСМ, допированных УНС, и других образцов аналогичной консистенции при различных их толщинах и температурах. Представлена методика определения ВАХ с дальнейшим расчетом удельной электропроводности анализируемых материалов. Показано, что модельная пластичная смазка (медицинский вазелин), не обладающая электропроводящими свойствами, становится токопроводящей при допировании малослойными графитовыми фрагментами.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 для ИвГУ) и Ивановского государственного университета (грант № 24-21-Д).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д. Н. Столбову за предоставление для исследований образцов малослойных графитовых фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mustafa W., Dassenoy F., Sarno M., Senatore A. A review on potentials and challenges of nanolubricants as promising lubricants for electric vehicles / *Lubrication Science*. 2022. Vol. 34. P. 1 – 29. DOI: 10.1002/lis.1568
2. Farfan-Cabrera L. I. Tribology of electric vehicles: A review of critical components, current state and future improvement trends / *Tribology International*. 2019. Vol. 138. P. 473 – 486. DOI: 10.1016/j.triboint.2019.06.029
3. Karki A., Phuyal S., Tuladhar D., Basnet S., Shrestha B. Status of pure electric vehicle power train technology and future prospects / *Appl. Syst. Innov.* 2020. Vol. 3. N 35. DOI: 10.3390/asi3030035
4. He F., Xie G., Luo J. Electrical bearing failures in electric vehicles / *Friction*. 2020. Vol. 8. N 1. P. 4 – 28. DOI: 10.1007/s40544-019-0356-5
5. Holmberg K., Erdemir A. The impact of tribology on energy use and CO₂ emission globally and in combustion engine and electric cars / *Tribol. Int.* 2019. Vol. 135. P. 389 – 396. DOI: 10.1016/j.triboint.2019.03.024

6. **Lugt P. M.** Modern advancements in lubricating grease technology / *Tribology International*. 2016. Vol. 97. P. 467 – 477. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.01.045
7. **Мышкин Н. К., Кончиц В. В.** Граничная смазка электрических контактов / *Трение и износ*. 1980. Т. 1. № 3. С. 483 – 495.
8. **Suzumura J.** Prevention of electrical pitting on rolling bearings by electrically conductive grease / *QR of RTRI*. 2016. Vol. 57. N 1. P. 42 – 47. DOI: 10.2219/rtrriqr.57.1_42
9. **Dassenoy F.** Nanoparticles as additives for the development of high performance and environmentally friendly engine lubricants / *Tribology Online*. 2019. Vol. 14. N 5. P. 237 – 253. DOI: 10.2474/trol.14.237
10. **Мышкин Н., Кончиц В., Браунович М.** Электрические контакты. — Долгопрудный: Интеллект, 2008. — 560 с.
11. **Chen Y., Jha S., Raut A., Zhang W., Liang H.** Performance characteristics of lubricants in electric and hybrid vehicles: a review of current and future needs / *Frontiers in Mechanical Engineering*. 2020. Vol. 6. P. 571464. DOI: 10.3389/fmech.2020.571464
12. **Narita K., Takekawa D.** Lubricants technology applied to transmissions in hybrid electric vehicles and electric vehicles / *SAE Technical Paper*. 2019. N 01. P. 2338. DOI: 10.4271/2019-01-2338
13. **Строкова В. В., Фанина Е. А., Кальчев Д. Н.** Электропроводность и агрегация углеродных нанотрубок в гетерогенной системе / *Вестник БГТУ*. 2017. № 8. С. 140 – 144. DOI: 10.12737/article_5968b451e2c695.06960306
14. **Christensen G., Yang J., Lou D., Hong G., Hong H., Tolle C., Widener C., Bailey C., Hrabe R., Younes H.** Carbon nanotubes grease with high electrical conductivity / *Synthetic Metals*. 2020. Vol. 268. P. 116496. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116496
15. **Алексеев А. Н., Довгопола А. В., Ковалёв К. Н., Лазаренко М. М., Ткачев С. Ю.** Определение удельной электропроводности водных растворов электролитов / *Завод. лаб. Диагност. мат.* 2016. Т. 82. № 7. С. 40 – 42.
16. **Фанина Е. А., Лопанов А. Н.** Электропроводящие конструкционные материалы строительного назначения / *Вестник МГСУ*. 2009. № 4. С. 258 – 261.
17. **Черняк С. А., Столбов Д. Н., Маслаков К. И., Максимов С. В., Исайкина О. Я., Савилов С. В.** Влияние условий синтеза малослойных графитовых фрагментов на их морфологию, структуру и дефектность / *ЖФХ*. 2021. Т. 95. № 3. С. 452 – 458. DOI: 10.1134/S0036024421030109
18. **Stolbov D. N., Smirnova A. I., Savilov S. V., Shilov M. A., Burkov A. A., Parfenov A. S., Usoltseva N. V.** Influence of different types of carbon nanoflakes on tribological and rheological properties of plastic lubricants / *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2022. Vol. 30. Issue 1. P. 177 – 184. DOI: 10.1080/1536383X.2021.1960315
19. **Парфенов А. С., Шилов М. А., Смирнова А. И., Берёзина Е. В., Ткачев А. Г., Бурков А. А., Рожкова Н. Н., Усольцева Н. В.** Влияние различных аллотропов углерода на трибологические и реологические характеристики модельных смазочных систем / *Трение и износ*. 2021. Т. 42. № 3. С. 338 – 349. DOI: 10.32864/0202-4977-2021-42-3-338-349
20. **Mustafa W., Dassenoy F., Sarno M., Senatore A.** A review on potentials and challenges of nanolubricants as promising lubricants for electric vehicles / *Lubrication Science*. 2022. Vol. 34. P. 1 – 29. DOI: 10.1002/ls.1568
21. **Farfan-Cabrera L. I.** Tribology of electric vehicles: A review of critical components, current state and future improvement trends / *Tribology International*. 2019. Vol. 138. P. 473 – 486. DOI: 10.1016/j.triboint.2019.06.029
22. **Karki A., Phuyal S., Tuladhar D., Basnet S., Shrestha B.** Status of pure electric vehicle power train technology and future prospects / *Appl. Syst. Innov.* 2020. Vol. 3. N 35. DOI: 10.3390/asi3030035
23. **He F., Xie G., Luo J.** Electrical bearing failures in electric vehicles / *Friction*. 2020. Vol. 8. N 1. P. 4 – 28. DOI: 10.1007/s40544-019-0356-5
24. **Holmberg K., Erdemir A.** The impact of tribology on energy use and CO₂ emission globally and in combustion engine and electric cars / *Tribol. Int.* 2019. Vol. 135. P. 389 – 396. DOI: 10.1016/j.triboint.2019.03.024
25. **Lugt P. M.** Modern advancements in lubricating grease technology / *Tribology International*. 2016. Vol. 97. P. 467 – 477. DOI: 10.1016/j.triboint.2016.01.045
26. **Myshkin N. K., Konchic V. V.** Boundary lubrication of electrical contacts / *Trenie i iznos*. 1980. Vol. 1. N 3. P. 483 – 495 [in Russian].
27. **Suzumura J.** Prevention of electrical pitting on rolling bearings by electrically conductive grease / *QR of RTRI*. 2016. Vol. 57. N 1. P. 42 – 47. DOI: 10.2219/rtrriqr.57.1_42
28. **Dassenoy F.** Nanoparticles as additives for the development of high performance and environmentally friendly engine lubricants / *Tribology Online*. 2019. Vol. 14. N 5. P. 237 – 253. DOI: 10.2474/trol.14.237
29. **Myshkin N., Konchic V., Braunovich M.** Electrical contacts. — Dolgoprudny: Intellect, 2008. — 560 p. [in Russian].
30. **Chen Y., Jha S., Raut A., Zhang W., Liang H.** Performance characteristics of lubricants in electric and hybrid vehicles: a review of current and future needs / *Frontiers in Mechanical Engineering*. 2020. Vol. 6. P. 571464. DOI: 10.3389/fmech.2020.571464
31. **Narita K., Takekawa D.** Lubricants technology applied to transmissions in hybrid electric vehicles and electric vehicles / *SAE Technical Paper*. 2019. N 01. P. 2338. DOI: 10.4271/2019-01-2338
32. **Stroková V. V., Fanina E. A., Kal'chev D. N.** Electrical conductivity and aggregation of carbon nanotubes in a heterogeneous system / *Vestn. BG TU*. 2017. N 8. P. 140 – 144 [in Russian]. DOI: 10.12737/article_5968b451e2c695.06960306
33. **Christensen G., Yang J., Lou D., Hong G., Hong H., Tolle C., Widener C., Bailey C., Hrabe R., Younes H.** Carbon nanotubes grease with high electrical conductivity / *Synthetic Metals*. 2020. Vol. 268. P. 116496. DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116496
34. **Alekseev A. N., Dovgopola A. V., Kovalov K. M., Lazarenko M. M., Tkachev S. Yu.** Determination of the Specific Conductivity of Aqueous Electrolyte Solutions / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 7. P. 40 – 42 [in Russian].
35. **Fanina E. A., Lopianov A. N.** Electrically conductive construction materials for building purposes / *Vestn. MGSU*. 2009. N 4. P. 258 – 261 [in Russian].
36. **Chernyak S. A., Stolbov D. N., Maslakov K. I., Maksimov S. V., Isaikina O. Ya., Savilov S. V.** Effect of Synthesis Conditions on Morphology, Structure, and Defectiveness of Few-Layer Graphene Nanoflakes / *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021. Vol. 95. N 3. P. 558 – 564. DOI: 10.1134/S0036024421030109
37. **Stolbov D. N., Smirnova A. I., Savilov S. V., Shilov M. A., Burkov A. A., Parfenov A. S., Usoltseva N. V.** Influence of different types of carbon nanoflakes on tribological and rheological properties of plastic lubricants / *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2022. Vol. 30. Issue 1. P. 177 – 184. DOI: 10.1080/1536383X.2021.1960315
38. **Parfenov A. S., Shilov M. A., Smirnova A. I., Berezhina E. V., Tkachev A. G., Burkov A. A., Rozhkova N. N., Usoltseva N. V.** Influence of various carbon allotropes on tribological and rheological characteristics of model lubricating systems / *Friction and Wear*. 2021. Vol. 42. N 3. P. 217 – 224. DOI: 10.3103/S1068366621030132

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-48-53>

РАДИАЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ЗАГотовок, ВЫПОЛНЕННЫХ ПО АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ, МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ РАДИОГРАФИИ

© Наталья Александровна Михайлова*, Екатерина Ивановна
Косарина, Александр Александрович Демидов,
Павел Владимирович Суворов

НИИ Курчатовский институт — ВИАМ, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: admin@viam.ru

*Статья поступила 23 мая 2022 г. Поступила после доработки 11 июля 2022 г.
Принята к публикации 16 августа 2022 г.*

При производстве изделий ответственного назначения часто используют аддитивные технологии, а именно селективное лазерное сплавление (СЛС). Вместе с тем процесс СЛС может сопровождаться появлением в изделии специфических дефектов. В работе представлены результаты радиационного контроля авиационных заготовок, выполненных по аддитивной технологии, методом цифровой радиографии. В качестве преобразователя рентгеновского излучения использовали цифровую детекторную систему. Показано, что традиционно применяемые для контроля методы пленочной рентгенографии в случае объектов авиационной техники не всегда эффективны. Метод цифровой радиографии, напротив, наиболее адекватен. Сравнение результатов цифровой радиографии с традиционной рентгенографией выявило, что временные затраты на радиационный контроль при использовании автоматизированного манипулятора существенно снижаются, при этом производительность контроля резко возрастает. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании методики радиационного контроля объектов авиационной техники, изготовленных с помощью аддитивных технологий.

Ключевые слова: аддитивные технологии; селективное лазерное сплавление; радиационный неразрушающий контроль; цифровая радиография.

RADIATION CONTROL OF BLANKS MANUFACTURED USING ADDITIVE TECHNOLOGY BY DIGITAL RADIOGRAPHY

© Natalya A. Mikhaylova*, Ekaterina I. Kosarina,
Aleksandr A. Demidov, Pavel V. Suvorov

NRC "Kurchatov Institute" — VIAM, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; e-mail: admin@viam.ru

Received May 23, 2022. Revised July 11, 2022. Accepted August 16, 2022.

Additive technologies, namely selective laser melting (SLM), are often used in manufacturing products of critical duty. At the same time, the SLM process may be accompanied by the appearance of specific defects in the product. We present the results of radiation monitoring of aviation blanks manufactures using additive technology by digital radiography. A digital detector system was used as an X-ray converter. It is shown that the methods of film radiography traditionally used for control in the case of aircraft objects are not always effective. The method of digital radiography, on the contrary, is the most adequate. Comparison of the results of digital radiography with data of traditional radiography revealed that the time spent on radiation monitoring when using an automated manipulator is significantly reduced, while the monitoring performance increases dramatically. The results obtained can be used to improve the methods of radiation monitoring of aircraft objects manufactured using additive technologies.

Keywords: additive technologies; selection laser melting; radiation non-destructive testing; digital radiography.

Введение

Одна из актуальных задач в производстве изделий ответственного назначения, в частности авиационной техники, — внедрение цифровых технологий как при создании собственно изде-

лий, так и при проведении неразрушающего контроля их качества [1, 2].

При производстве таких изделий часто используют аддитивные технологии, например, селективное лазерное сплавление (СЛС). В процес-

се СЛС в особой камере тонкие слои распыленного мелкого металлического порошка с помощью механического устройства распределяются на пластину подложки, перемещающуюся в вертикальном направлении. В горизонтальной плоскости лазерный луч расплавляет нанесенный на подложку слой порошка. Так формируется слой за слоем, пока деталь не будет готова [3].

Методом СЛС, использующим мощные лазеры для создания трехмерных объектов, можно получать конструкции переменной толщины и сложной внутренней геометрии [4 – 6]. При этом СЛС-технология практически не требует технологической оснастки [7, 8] и отличается следующими достоинствами:

выход годного достигает 100 %;

продолжительность изготовления существенно сокращается;

значительно повышается коэффициент использования материала.

Отметим, что процесс плавления порошкообразной среды концентрированным лазером может приводить к микроструктурным дефектам, негативно влияющим на общую функциональность и прочность изготавливаемой детали.

Традиционно на производстве применяют радиационный неразрушающий контроль заготовок, особенно его рентгенографический метод с применением радиографической пленки. При рентгенографическом контроле (РК) информация формируется сначала в виде радиационного изображения, затем преобразуется в оптическое изображение — радиографический снимок (в обоих случаях изображения — аналоговый сигнал). Вместе с тем использование цифровых технологий в РК характеризуется рядом преимуществ: передача и сохранение информации без искажения, исключение дорогостоящей радиографической пленки из процесса контроля.

Для деталей аддитивного производства характерны специфические дефекты материала, отличающиеся от тех, что появляются при производстве изделий по традиционным технологиям [2, 9]. По этой причине метод пленочной радиографии, обычно применяемый при контроле отливок сложной формы, неэффективен.

Цель работы — контроль деталей со сложной внутренней структурой, изготовленных с помощью аддитивных технологий, методом цифровой радиографии.

Материалы, методика, оборудование

РК с применением пленочных систем детерминирован на всех его этапах: от выбора схемы, режимов и параметров до ожидаемых результатов. Каждый этап регламентирован нормативными документами. Отсутствие нормативно-тех-

нической документации в случае неразрушающего контроля методом цифровой радиографии требует разработки технологии, обеспечивающей гарантированное обнаружение недопустимых дефектов.

В заготовках, выполненных методом СЛС, могут возникать дефекты в виде пористости (микропористости) [6, 8]. Пористость может формироваться вследствие усадки и/или газовыделения при кристаллизации, неоптимальных параметров синтеза, влажности или загрязнения металлопорошковой композиции или технологической среды. Как правило, поры имеют объемный характер, их размеры находятся в пределах от тысячных долей миллиметра до единиц миллиметров.

Образование таких дефектов, как трещины, обусловлено термдеформационными и физико-химическими процессами при синтезе. Трещины, возникающие при СЛС, например, сталей системы Fe – Cr – Ni, зачастую носят межзеренный характер и могут располагаться как на поверхности, так и внутри металла. Обычно раскрытие трещин при сварке (синтезе) и термообработке происходит в плоскости, перпендикулярной линии сплавления.

Нарушения или отклонения параметров синтеза от оптимальных могут приводить к образованию несплавов (плоскостных и объемных). Кроме того, нарушения технологии СЛС и некорректная работа оборудования могут также вызывать дефекты поверхности различной морфологии (шероховатость, смещение слоев и др.).

Металлические и неметаллические включения возникают из-за попадания в зону сплавления частиц инструмента (выравнивающего ножа и др.), спеченного порошка (оставшегося в металлопорошковой композиции при ее плохом просеивании) и металлопорошковой композиции другого состава (сохранившейся в полостях и частях установки для синтеза). Включения имеют объемный характер.

Термдеформационные процессы при кристаллизации, неоптимальное расположение заготовки на плите построения, недостаточное количество или отсутствие поддерживающих структур, нарушение технологии СЛС могут приводить к искажению конфигурации детали с нарушением ее геометрических размеров.

Засорение внутренних полостей детали заготовки несплавленным, спеченным порошком, посторонними предметами, например, стружкой или проволокой, может возникать при нарушении технологии очистки внутренних полостей перед термообработкой или при несоблюдении



Рис. 1. Детектор Varex XRD 1621 ANES

Fig. 1. A Varex XRD 1621 ANES detector

рекомендаций по удалению поддержек и пост-обработке заготовки.

Заметим, что трещины при СЛС формируются в плоскости, перпендикулярной линии сплавления. Следовательно, ориентация оси пучка излучения перпендикулярно плоскости объекта контроля (ОК) будет способствовать их обнаружению. При недопустимости в ОК трещин целесообразно применять радиационный неразрушающий контроль.

В процессе лазерного сплавления плоская часть ОК плавно меняет толщину (от $\sim 1,0$ до $0,4$ мм). При этом поверхность в результате сплавления порошка неровная, ее случайные колебания составляют от тысячных до десятых долей миллиметра, т.е. исследуемый ОК имеет

высокий уровень собственного шума. Если в таком объекте содержится дефект и его размеры соизмеримы с колебаниями поверхности, то он не может быть обнаружен традиционным рентгенографическим способом, несмотря на высокую разрешающую способность и высокий градиент используемой радиографической пленки.

Рентгеновский контроль заготовок проводили методом цифровой радиографии с использованием цифровой детекторной системы (ЦДС) Varex XRD 1621 ANES. С помощью цифровой радиографии получали увеличенное изображение ОК, анализ которого позволял разделить два случайных сигнала: дефект и собственный шум ОК.

Цифровой матричный детектор рентгеновского излучения (рис. 1), построенный на базе 16-дюймового сенсора из аморфного кремния, работал как двумерный фотодиодный массив. Цифровая панель детектора (размер $409,6 \times 409,6$ мм) содержала 2048×2048 пикселей (размер пикселя — 200 мкм) [9]. В качестве источника излучения использовали микрофокусный рентгеновский аппарат FXE-225.48.

Естественно, использовать цифровую радиографию вместо традиционной можно только в случае, если качество цифрового изображения не уступает качеству рентгенографического (ASTM E2737-10).

На рис. 2 показано расположение ОК на радиографической пленке для четырех (I – IV) режимов экспонирования в соответствии с действующими нормативами (схема контроля при I и II экспозициях одна и та же, при контроле цилиндрической части (экспозиция IV) ОК поворачивают на 90°).

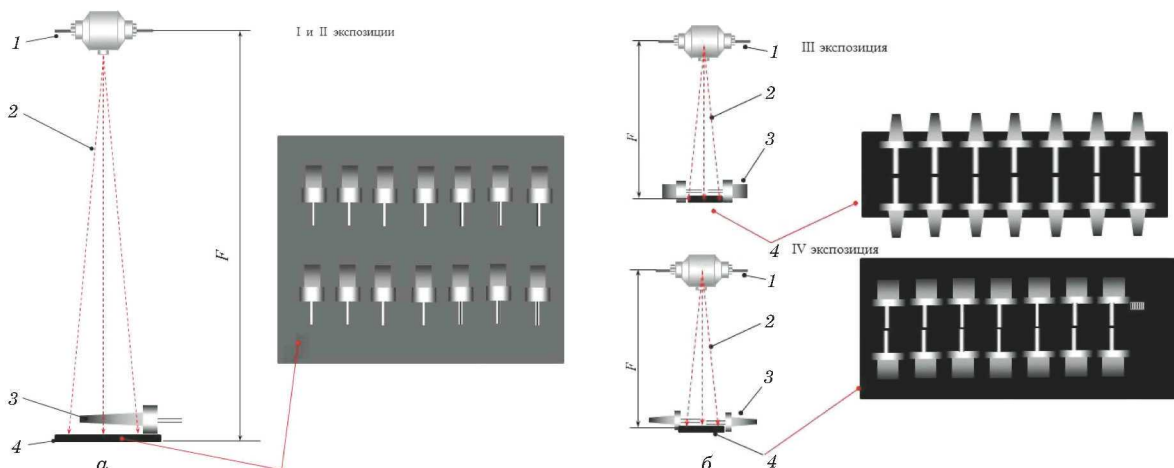


Рис. 2. Контроль плоской (а) и цилиндрической (б) частей ОК: 1 — источник излучения; 2 — рентгеновское излучение; 3 — ОК; 4 — кассета с радиографической пленкой (слева — схема контроля, справа — укладка ОК на кассету с радиографической пленкой)

Fig. 2. Control of plane and cylindrical (b) parts of object of control: 1 — radiation source; 2 — X-ray emission; 3 — object of control; 4 — cartridge with a radiographic film (left — control scheme, right — laying OK on the cartridge with a radiographic film)

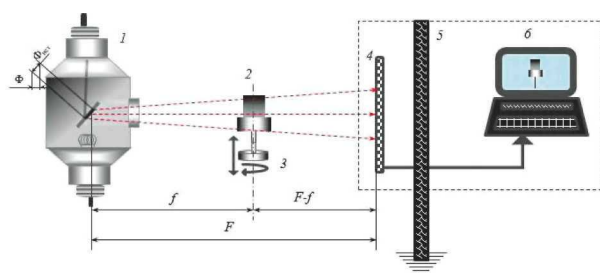


Рис. 3. Схема контроля методом цифровой радиографии: 1 — источник излучения; 2 — ОК; 3 — поворотный столик; 4 — детектор; 5 — экран; 6 — монитор с изображением ОК

Fig. 3. Scheme of control by the method of digital radiography: 1 — radiation source; 2 — object of control; 3 — rotary little table; 4 — detector; 5 — screen; 6 — monitor with the image of an object of control

Обсуждение результатов

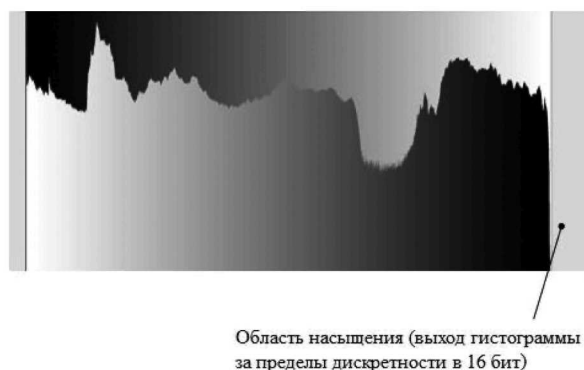
Корректный выбор режимов и параметров цифровой радиографии необходим для достижения требуемых значений геометрической нерезкости, контрастной чувствительности и нормализованного отношения сигнал – шум [11, 21]. Качество цифрового изображения ОК определяется оптимальным подбором типа источника излучения и детектора, а также геометрических параметров (ГОСТ ISO 17636-2-2017), т.е. зависит от схемы контроля (размера фокусного пятна Φ , расстояний источник — детектор F и источник — объект f), величины анодного напряжения, тока трубки, аппаратного усиления ЦДС, времени накопления кадра, количества кадров усреднения/продолжительности экспозиции для одного изображения, толщины фильтра рентгеновского излучения.

ОК устанавливали так, чтобы центральный луч проецировался на середину контролируемого участка ОК и рабочей зоны детектора. Размер контролируемого участка определялся достижением необходимых значений параметров цифрового изображения.

На рис. 3 приведена схема контроля методом цифровой радиографии. Отметим, что отношение расстояний F и f определяет коэффициент увеличения получаемого цифрового изображения: $M = F/f$.

Ток трубки определяли экспериментально. Увеличение тока, с одной стороны, приводит к повышению уровня сигнала, а с другой — к росту размера фокусного пятна и нерезкости изображения. В экспериментальных исследованиях ток не превышал 300 мкА.

Уровень сигнала должен лежать в диапазоне 10 – 90 % от полного диапазона детектора. С помощью гистограммы изображения ОК (рис. 4) фиксировали, чтобы уровень фона при выбран-



Область насыщения (выход гистограммы за пределы дискретности в 16 бит)

Рис. 4. Гистограмма изображения ОК

Fig. 4. The OK image histogram

ных настройках детектора, значениях фокусного расстояния, напряжения и тока не уходил в область насыщения.

Предварительную коррекцию ЦДС для выбранных параметров контроля проводили, выполняя следующие калибровки: 1) на наличие неисправных (битых) пикселей; 2) по темновому току (без излучения); 3) по усилению (излучение без ОК). Уровень сигнала от ОК и фона после коррекции должен находиться в требуемом диапазоне.

Необходимо учитывать, что калибровочный набор формируется в зависимости от тех или иных рабочих параметров детектора или источника. При изменении хотя бы одного параметра калибровочный набор необходимо корректировать.

Заметим, что если уровень сигнала на детекторе, соответствующий ОК, лежит в требуемом диапазоне, а уровень фона ушел в область насыщения, то следует применять фильтр рентгеновского излучения. Для уменьшения уровня фона можно увеличить фокусное расстояние или изменить настройки детектора (аппаратное усиление или время накопления кадра).

Схема контроля, которая для каждого ОК выбирается индивидуально, должна обеспечивать минимальную нерезкость цифрового изображения. Если известна величина предельно допустимого дефекта $\delta_{\text{доп}}$, то допустимая нерезкость изображения должна составлять не более $\delta_{\text{доп}}/4$.

Для коэффициента увеличения при контроле изделий с радиационной толщиной $\leq 1,5$ мм должно выполняться условие:

$$M \geq 5SR_6^{\text{дет}} / \delta_{\text{доп}},$$

где $SR_6^{\text{дет}}$ — базовое пространственное разрешение цифрового детектора.

Нерезкость цифрового изображения определяли по дуплексному индикатору качества изображения (ИКИ) (ГОСТ ИСО 17636-2). ИКИ

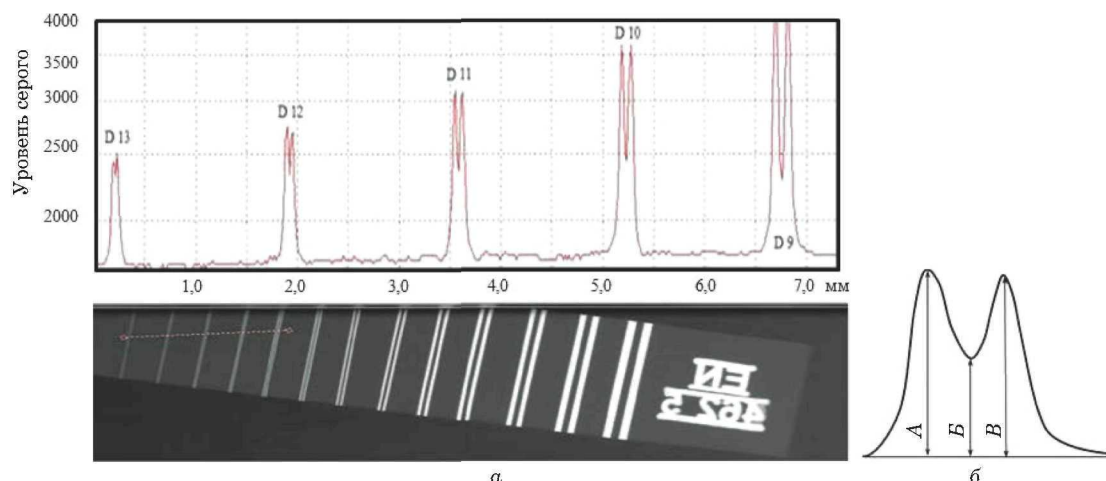


Рис. 5. Профиль изображения проволок дуплексного ИКИ (а) и схема определения *dip* (б)

Fig. 5. Image profile of duplex IQI Wires (a) and scheme of *dip* determination (b)

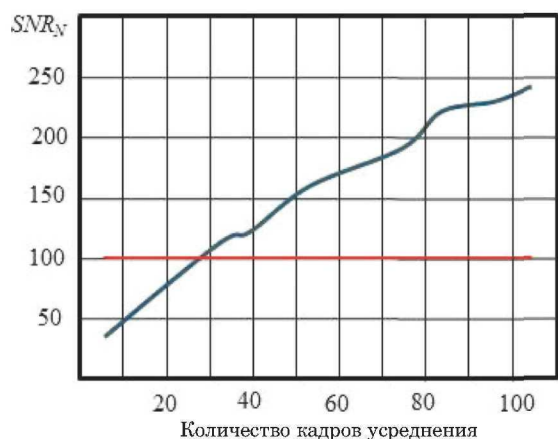


Рис. 6. Зависимость SNR_N от количества кадров усреднения

Fig. 6. SNR_N dependence on the number of averaging frames

закрепляли на ОК со стороны источника излучения на границе контролируемой области.

Составляющие пару проволоки, по которым определяли нерезкость, на изображении должны быть видны раздельно. Пара, у которой отношение глубины впадины к пикам на профиле распределения значений серого (*dip*) составляло не более 20 %, считалась неразличимой (на изображении две проволоки воспринимались как одна). Достигнутая величина нерезкости определялась крайним номером элемента дуплексного ИКИ, у которого *dip* более 20 % (в этом случае видны две проволоки раздельно). Для расчета *dip* использовали формулу: $dip = (A + B - 2B)/(A + B) \cdot 100 \%$. Профиль изображения проволок дуплексного ИКИ, схема определения *dip* и параметров A, B, B представлены на рис. 5.

Если в результате изменения коэффициента увеличения не удастся достичь требуемой нерезкости изображения, то следует либо уменьшить размер фокусного пятна, либо увеличить фокусное расстояние.

Поскольку для рассматриваемых ОК отсутствовали требования к величине $\delta_{\text{доп}}$, получили следующую зависимость радиационной толщины, мм, и максимально допустимой геометрической нерезкости изображения, мм: $\leq 1,5 - 0,08$; $1,5 - 4 - 0,1$; $4 - 8 - 0,125$; $8 - 12 - 0,16$; $12 - 40 - 0,2$; $40 - 120 - 0,26$.

Нормализованное отношение сигнал – шум SNR_N измеряли на изображении пластин из сплава, по химическому составу близкому к сплаву ОК, и такой же толщины (ASTM E2737-10). Отметим, что SNR_N зависит от количества кадров усреднения, так как с ростом числа кадров сигнал растет быстрее, чем шум.

В случае недостижения требуемого значения SNR_N увеличивали энергию излучения и/или количество кадров усреднения. Зависимость SNR_N от количества кадров усреднения приведена на рис. 6.

Заметим, что, повышая энергию излучения, необходимо следить за тем, чтобы сигналы от ОК и фона не ушли в насыщение, а также проверять геометрическую нерезкость, которая растет с увеличением размера фокусного пятна.

Абсолютную контрастную чувствительность определяли по проволочному ИКИ (10FE ISO, 13FE ISO). Ее величина равна диаметру наименьшей видимой проволоки. Отметим, что средства, используемые для достижения требуемой чувствительности, те же, что и для увеличения SNR_N .

Заключение

Применение СЛС при изготовлении сложных объектов обусловлено более высокой производительностью и экономичностью метода. Вместе с тем СЛС сопровождается возникновением специфических дефектов. При исследовании причин возникновения и характера этих дефектов установлено, что необходимы новые методы неразрушающего контроля. РК с применением цифровой радиографии показал, что это наиболее адекватный вариант замены радиографической пленки. Бурное развитие ЦДС в ближайшем будущем позволит практически полностью заменить пленочную радиографию на цифровую.

Финансирование, благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-11-2021-085) с использованием ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косарина Е. И., Михайлова Н. А., Демидов А. А., Смирнов А. В. Теоретические аспекты при создании электронных эталонных рентгеновских снимков, содержащих количественную информацию / *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4. С. 87 – 94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-87-94
2. Косарина Е. И., Крупнина О. А., Демидов А. А., Михайлова Н. А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии / *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1. С. 37 – 42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42
3. Сироткин О. С. Современное состояние и перспективы развития аддитивных технологий / *Авиационная промышленность*. 2015. № 2. С. 22 – 25.
4. Каблов Е. Н., Кондрашов С. В., Мельников А. А., Щур П. А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) / *Труды ВИАМ*. 2022. № 2. Ст. 03. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51
5. Зеленко М. А., Попович А. А., Мутылина И. М. Аддитивные технологии в машиностроении. — СПб.: СПбПУ, 2013. — 222 с.
6. Каблов Е. Н., Евгенов А. Г., Бакрадзе М. М. и др. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Ч. 1. Материалы и технологии синтеза / *Электromеталлургия*. 2022. № 1. С. 2 – 12. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-1-2-12
7. Каблов Е. Н., Евгенов А. Г., Бакрадзе М. М. и др. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Ч. 2. Компенсация и контроль отклонений, ГИП и термическая обработка / *Электromеталлургия*. 2022. № 2. С. 2 – 12. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-2-2-12
8. Богачев И. А., Сухов Д. И., Ходырев Н. А., Куркин С. Э. Исследование режимов синтеза поддерживающих структур деталей, получаемых методом селективного лазерного сплавления из металлопорошковой композиции сплава системы Co – Cr – Ni – W – Ta / *Труды ВИАМ*. 2022. № 1. С. 3 – 13. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-3-13
9. Багаев К. А. Цифровая радиография, обзор технологий и зарубежных стандартов / *Экспозиция. Нефть. Газ*. 2013. № 1. С. 11 – 13.
10. Villarraga-Gómez H., Lee C., Smith S. Dimensional metrology with X-ray CT: A comparison with CMM measurements on internal features and compliant structures / *Precision Engineering*. 2018. Vol. 51. P. 291 – 307.
11. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. — М.: Техносфера, 2019. — 1104 с.
12. Грузман И. С., Киричук В. С., Косых В. П. и др. Цифровая обработка изображений в информационных системах. — Новосибирск: НГТУ, 2002. — 352 с.

REFERENCES

1. Kosarina E. I., Mikhaylova N. A., Demidov A. A., Smirnov A. V. Theoretical aspects in the creation of electronic reference X-ray images containing quantitative information / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2019. N 4. P. 87 – 94 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-87-94
2. Kosarina E. I., Krupnina O. A., Demidov A. A., Mikhaylova N. A. Digital optical image and its dependence on radiation image during non-destructive testing by digital radiography / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2019. N 1. P. 37 – 42 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42
3. Sirotkin O. S. The current state and prospects for the development of additive technologies / *Aviats. Promyshl.* 2015. N 2. P. 22 – 25 [in Russian].
4. Kablov E. N., Kondrashov S. V., Melnikov A. A., Shchur P. A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3-D printing (review) / *Tr. VIAM*. 2022. N 2. Art. 03 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51
5. Zelenko M. A., Popovich A. A., Mutylina I. M. Additive technologies in mechanical engineering. — St. Petersburg: Izd. SPbPU, 2013. — 222 p. [in Russian].
6. Kablov E. N., Evgenov A. G., Bakradze M. M., et al. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 1. Materials and synthesis technologies / *Élektrometallurgiya*. 2022. N 1. P. 2 – 12 [in Russian]. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-1-2-12
7. Kablov E. N., Evgenov A. G., Bakradze M. M., et al. New generation materials and digital additive technologies for the production of resource parts of FSUE VIAM. Part 2. Compensation and control of HIP deviations and heat treatment / *Élektrometallurgiya*. 2022. N 2. P. 2 – 12 [in Russian]. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-2-2-12
8. Bogachev I. A., Sukhov D. I., Hodyrev N. A., Kurkin S. E. Investigation of synthesis modes of supporting structures of parts obtained by selective laser fusion from a metal-powder composition of an alloy of the Co – Cr – Ni – W – Ta system / *Tr. VIAM*. 2022. N 1. P. 3 – 13 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-3-13
9. Bagaev K. A. Digital radiography, review of technologies and foreign standards / *Ékspozitsiya. Neft. Gaz*. 2013. N 1. P. 11 – 13 [in Russian].
10. Villarraga-Gómez H., Lee C., Smith S. Dimensional metrology with X-ray CT: A comparison with CMM measurements on internal features and compliant structures / *Precision Engineering*. 2018. Vol. 51. P. 291 – 307.
11. Gonsales R., Vuds R. Digital image processing in information systems: a textbook. — Moscow: Tekhnosfera, 2019. — 1104 p.
12. Gruzman I. S., Kirichuk V. S., Kosikh V. P., et al. Digital image processing in information systems. — Novosibirsk: Izd. NGTU, 2002. — 352 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-54-65>**ГИГАЦИКЛОВАЯ УСТАЛОСТЬ ЗУБЧАТОГО КОЛЕСА
ТУРБОКОМПРЕССОРА****© Людмила Рафаиловна Ботвина^{1*}, Марат Равилевич Тютин¹,
Анатолий Петрович Александров²**¹ Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, Ленинский проспект, д. 49; *e-mail: lbotvina@imet.ac.ru² ООО «Газсерф», Россия, 125080, Москва, Волоколамское шоссе, д. 1, строение 1.

*Статья поступила 30 марта 2022 г. Поступила после доработки 25 мая 2022 г.
Принята к публикации 29 июня 2022 г.*

Цель работы — выявление причин преждевременного разрушения зубьев колеса турбокомпрессора Cameron TA9000 мощностью 1820 кВт после эксплуатационного нагружения до $1,3 \cdot 10^9$ циклов. Выполнен анализ химического состава металла зубьев и методами металлографии, микротвердости и оптической микроскопии исследована его микроструктура. Изучен микрорельеф поверхностей разрушения эксплуатационных изломов с помощью электронной сканирующей микроскопии. Химический анализ состава показал, что марка стали зубьев — DIN 31CrMoV9 — соответствует сведениям производителя. Визуальный анализ представленных фрагментов выявил многочисленные трещины на поверхностях контакта зубьев. Обнаруженные на изломе очаги усталостного разрушения являются типичными для многоциклового, а также гигациклового усталостного разрушения. В последнем случае обнаруженный очаг имеет вид «рыбьего глаза», в центре которого расположена область структурной неоднородности с включениями и порами. Разрушение, вероятно, развивалось от первого фрагмента зуба к пятому и сопровождалось увеличением числа очагов усталостного разрушения, которое, как известно, связано с повышением амплитуды напряжения. Металлографическое исследование показало наличие приповерхностного упрочнённого слоя толщиной 120 – 200 мкм с дефектной структурой, связанной с выделениями по границам зерен (предположительно карбидов (Fe, Cr)₃C), что могло быть следствием нарушения режимов термической обработки шестерни. В приповерхностном упрочненном слое происходило образование хрупких межзеренных трещин по поверхности контакта, развитие которых на всю глубину слоя стало причиной уменьшения прочности и несущей способности зубьев шестерни. Взаимодействие возникших трещин с продольными микротрещинами, зародившимися на дефектах некачественной механической обработки шестерни, привело к формированию очагов усталостных трещин, развитие которых вызвало окончательное разрушение нескольких зубьев.

Ключевые слова: эксплуатационное разрушение; зубчатое колесо; турбокомпрессор; шестерня; фрактография; гигацикловая усталость.

GIGACYCLE FATIGUE OF THE TURBOCHARGER GEAR WHEEL**© Ludmila R. Botvina^{1*}, Marat R. Tyutin¹, Anatoly P. Alexandrov²**¹ A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences, 49, Leninskii prosp., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: botvina@imet.ac.ru² GasSurf Engineering Company, 1, str. 1, Volokolamskoe Shosse, Moscow, 125080, Russia.

Received March 30, 2022. Revised May 25, 2022. Accepted June 29, 2022.

The goal of the study is to elucidate the reasons for early fracture of the gear wheel teeth of a Cameron TA9000 turbocharger (1820 kW) after an operational load up to 1.3×10^9 cycles. The chemical composition and the microstructure of the tooth metal were studied using the methods of metallography, microhardness and optical microscopy. The microrelief of fracture surfaces of operational fractures was studied using electron scanning microscopy. Analysis of chemical composition proved the steel grade of the tooth metal (DIN 31CrMoV9) declared by the manufacturer. Visual analysis of the fragments under study revealed numerous cracks present on the tooth contact surfaces. The fatigue fracture origins detected on the fracture surfaces are typical of high cycle and gigacycle fatigue fracture. In the latter case, the detected

fracture looks like a “fish eye” exhibiting an area of structural heterogeneity with inclusions and pores in the center. The fracture probably developed from the first tooth fragment to the fifth one being accompanied by an increase in the number of fatigue fracture origins known to be attributed to an increase in the stress amplitude. Metallographic study showed the presence of a subsurface hardened layer with a thickness of 120 – 200 μm with a defect-containing structure associated with grain-boundary precipitates (presumably, carbides $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$), which can result from violation of the modes of heat treatment of the gear wheel. Formation of brittle intergranular cracks on the contact surface and their subsequent development in the entire depth of the subsurface hardened layer appeared to be the reason for a decrease in the strength and bearing capacity of the gear teeth.

Keywords: operational failure; gear wheel; turbocharger; pinion; fractography; gigacycle fatigue.

Введение

Зубчатые колеса, работающие в сложных условиях нагружения, являются ответственными деталями многих конструкций в различных областях техники. В процессе эксплуатации они подвергаются циклическим и динамическим нагрузкам, трению и износу, действию высоких контактных напряжений и вибрациям, поэтому случаи их аварийных разрушений — не редкость. Трудность обеспечения надежности этих элементов машин и конструкций связана и с тем, что условия службы предполагают длительное циклическое нагружение в гигацикловом диапазоне (более 10^9 циклов нагружения), превышающем нормированное число циклов, соответствующее пределу усталости.

Анализу причин аварийного разрушения зубчатых колес посвящены многие исследования [1 – 5]. Авторы [1] на основании изучения аварийного выхода из строя большого количества шестерен из сталей 18ХГТ и 25ХГТ выделили несколько причин преждевременного разрушения, включающих усталостное выкрашивание рабочих поверхностей зубьев и усталостное разрушение зуба при изгибе, износ рабочих поверхностей и торцевой износ, деформацию зубьев, разрушение вследствие перегрузки и отступления от технологии поверхностной обработки.

Наиболее распространенным видом разрушения является усталостное выкрашивание рабочих поверхностей зубьев шестерен, связанное с длительным действием переменных по величине контактных напряжений, появлением усталостных микротрещин, локальным разрушением — выкрашиванием металла и образованием питтингов. Усталостное разрушение зубьев при изгибе, вызванное переменными циклическими нагрузками, составляет наибольшую долю всех разрушений, что во многом связано и с отступлением от технологии поверхностной обработки зубьев шестерен, которое, кроме того, может вызвать снижение твердости поверхности контакта, повышенный износ зубьев и образование питтингов. Преждевременное разрушение может быть также следствием неправильной сборки зубчатого соединения, вызывающей перекосы и динамические нагрузки в процессе эксплуатации.

Исследование механизмов разрушения зубчатых колес газотурбинного двигателя из стали 20ХЗМВФ методами оптической, сканирующей и конфокальной лазерной электронной микроскопии [2] привело к выводу о том, что причиной разрушения служило отклонение сопрягаемых поверхностей от правильной геометрии, вызывающее смещение пятен контакта, а также наличие концентраторов напряжений в виде рисок в местах зачистки фасок.

Преждевременное разрушение может возникнуть также из-за коррозионных питтингов, являющихся очагами усталостной трещины, как показано в работе [6], в которой описаны причины разрушения лопаток газовой турбины. Фрактографическое исследование, проведенное авторами этой работы, позволило определить шаг усталостных бороздок на поверхности изломов и с использованием известного уравнения Бейтса [7] оценить характеристики усталостного разрушения, которые были подтверждены путем численного анализа.

Авторы работы [3] методами численного анализа и эксперимента изучили возникновение микропиттингов на поверхностях зубчатых передач и предложили модель, учитывающую одновременное влияние величины проскальзывания, износа и микропиттинга на эволюцию шероховатости поверхности во время работы зубчатого колеса. Они отметили, что модель можно использовать для оценки влияния геометрии зубчатого колеса на образование микропиттингов. Другая модель, позволяющая для конического зубчатого колеса прогнозировать образование питтингов, а также разрушение корня зуба, развитие подповерхностной усталости и повреждение боковых поверхностей зуба, предложена в [8]. Экспериментальную проверку модели и уточнение ее для прогнозирования разрушения боковой поверхности зуба выполнили авторы [9], которые связали разрушение боковой поверхности зуба шестерни с образованием усталостной трещины на неметаллических включениях. Авторы [4] разработали подход к определению места повреждения зубчатого колеса путем изучения формы сигнала вибрации от отдельного зуба шестерни. Предложенный ими метод диагностики позволил по

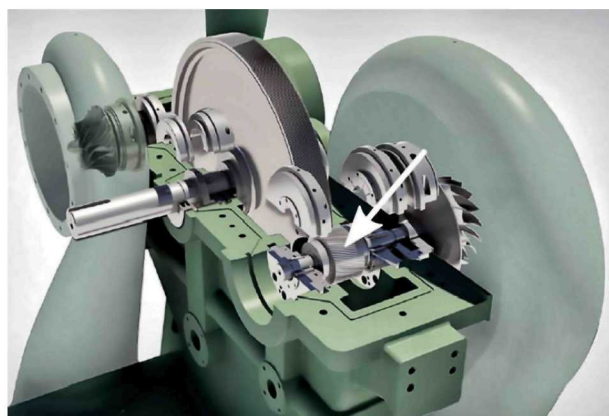


Рис. 1. Схема турбокомпрессора Cameron (модель TA9000); стрелкой показана шестерня в исходном состоянии — до разрушения

Fig. 1. Cameron turbocharger scheme (model TA9000). The arrow shows the original state of the gear before fracture

параметрам формы волны сигнала различать поврежденные и неповрежденные элементы зубчатой передачи. Анализ поверхности зубьев конической шестерни авиационного двигателя показал [5], что повреждение вызвано контактно-усталостными процессами, которые привели к выкрашиванию поверхности зубьев, несмотря на то, что состав материала, металлографическая структура, микротвердость и глубина науглероживания дефектного конического зубчатого колеса соответствовали техническим требованиям.

Упрочнение поверхности зубьев, как известно, необходимо для увеличения усталостной прочности. В частности, авторы работы [10] установили, что цементация приводит к повышению усталостной долговечности зубьев более чем на 60 %. В связи с этим к качеству упрочненного слоя предъявляется особое внимание. Нарушение режимов поверхностной химико-термической обработки может привести к преждевременному разрушению зубьев шестерни. Исследование причин преждевременного разрушения зубчатого вала из стали 16MnCr5 выявило зарождение усталостных трещин на поверхности зубьев в процессе эксплуатации вследствие пониженной твердости поверхностного науглероженного упрочненного слоя и наличия в нем неметаллических включений [11]. Таким образом, литературные данные свидетельствуют о влиянии многих возможных факторов на долговечность шестерни.

Цель данной работы — выявление причин преждевременного разрушения зубьев колеса турбокомпрессора после его эксплуатации в гигациковом режиме.

Материал и методы исследования

Разрушение шестерен зубчатого колеса турбокомпрессора Cameron (модель TA9000) мощностью 2440 лс (1820 кВт), используемого в качестве сырьевого воздушного компрессора криогенной воздухоразделительной установки (рис. 1), произошло после $1,3 \cdot 10^9$ циклов его эксплуатации.

Причины аварийного разрушения исследовали на пяти фрагментах зубьев шестерни, при этом учитывали состав стали, из которой изготовлена шестерня, геометрию шестерни и условия работы турбокомпрессора.

Суммарная длина контакта шестерни $\Sigma L = 400$ мм, максимальная нагрузка $F = 36$ кН, давление — 90 Н/мм, радиус контактной поверхности $R = 200$ мм, периодичность — 3500 контактов в минуту. Ширина зоны контакта определяется деформационной зоной двух цилиндров длиной 400 мм и диаметром 200 мм, находящихся под действием силы сжатия 36 кН.

Предполагается, что вал изготовлен из стали 31CrMoV9, из цельной термообработаннойковки с поверхностной твердостью 84–89 HR. Поверхностное упрочнение зубьев шестерни не проводилось. Сведения о термической обработке и исходной структуре шестерни отсутствовали.

На рис. 2 представлена фотография шестерни с разрушившимися зубьями и объекты исследования — разрушенные фрагменты зубьев № 1–5. Видно, что с увеличением номера зуба (см. рис. 2, а) становится больше и число очагов разрушения на поверхности зубьев, что может быть связано с повышением циклической нагрузки.

Для установления причины разрушения проведен химический анализ материала зубьев, изучена структура приповерхностного слоя, выполнено исследование микрорельефа изломов и измерена микротвердость. Объектами исследования являлись фрагменты разрушившихся зубьев шестерни длиной от 0,7 до 3,5 см (см. рис. 2, б).

Химический анализ проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с плазменным источником возбуждения. Металлографическое исследование выполняли при увеличениях от 100 до 1000 на оптическом микроскопе Neophot 21, снабженном цифровой камерой. Фрагменты шестерни, запрессованные в бакелитовую смолу и отполированные, были протравлены в 5 %-ном спиртовом растворе азотной кислоты. Микрорельеф изломов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Leo 430i. Микротвердость фрагментов шестерни измеряли согласно ГОСТ 9450–76 на полуавтоматическом микротвердомере WOLPERT 402 MVD при нагрузке 50 и 500 г. Измерение осуществляли в плоскости, перпендикулярной боковой образу-

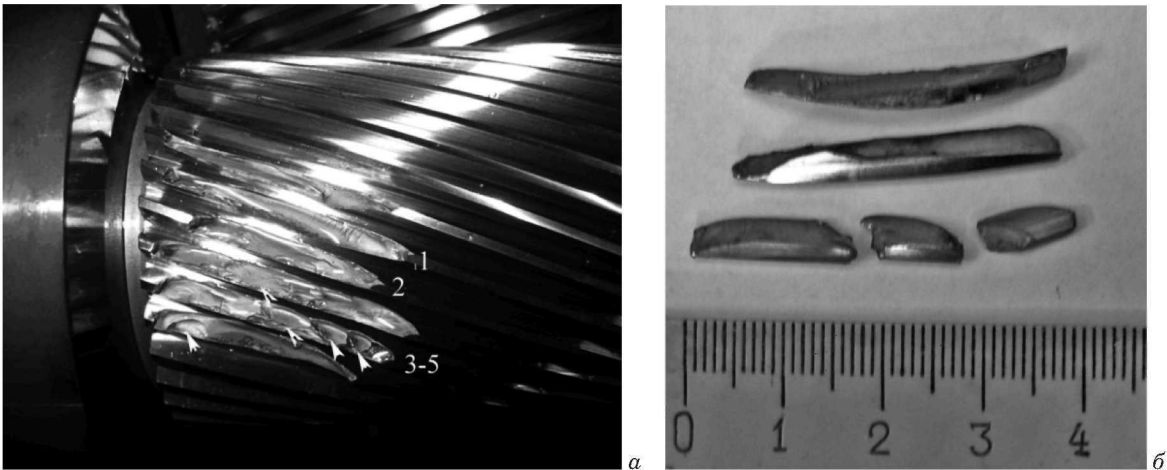


Рис. 2. Фотография шестерни с разрушившимися зубьями (стрелками показаны места очаговых усталостных трещин) (а) и фрагменты зубьев, которые были исследованы (б)

Fig. 2. The photos of the gear with fractured teeth (arrows show the sites of fatigue crack origins) (a) and fragments of the teeth examined (b)

ющей зуба шестерни, а также в плоскости, параллельной основанию зубьев шестерни.

Результаты исследования

Исследование химического состава материала фрагментов зубьев. В табл. 1 представлены результаты химического анализа материала шестерни, а также справочные данные по составу стали DIN 31CrMoV9.

Химический состав исследуемой стали отвечает марке DIN 31CrMoV9, что соответствует сведениям производителя. Согласно справочным данным эта сталь склонна к отпускной хрупкости. Ее механические свойства, указанные в справочнике, а также режим термообработки представлены в табл. 2.

Фрактографическое исследование. Можно предположить, что разрушение развивалось от первого зуба к пятому (см. рис. 2, а) и сопровождалось увеличением числа усталостных очагов,

что, как известно, связано с возрастанием амплитуды напряжения, которое возможно вследствие перегрузки, вызванной разрушением при меньших напряжениях первых двух зубьев, имеющих один очаг.

Визуальный анализ представленных фрагментов показал, что на поверхностях контакта зубьев наблюдаются многочисленные трещины, перпендикулярные основанию зубьев, а на изломах, ориентированных параллельно основанию, обнаруживаются очаги, характерные для усталостного разрушения. Из фрактограмм, представленных на рис. 3, следует, что очаг усталостной макротрещины может находиться как на поверхности зуба (рис. 3, а, б), так и под поверхностью (рис. 3, в).

На рис. 3, а видно, что зона начального роста трещины глубиной не более 200 мкм располагается вдоль одной из многочисленных продольных царапин, появившихся, вероятно, вследствие некачественной механической обработки. На

Таблица 1. Химический состав исследуемой стали, % масс.
Table 1. Chemical composition of the steel sample under study, % wt.

Сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V
Исследуемая	0,30	0,24	0,45	0,010	0,0065	2,25	0,15	0,22	0,23	0,14
31CrMoV9	0,27 – 0,34	≤0,40	0,40 – 0,70	≤0,025	≤0,035	2,30 – 2,70	—	0,15 – 0,25	—	0,10 – 0,20

Таблица 2. Механические свойства стали 31CrMoV9
Table 2. The mechanical properties of steel 31CrMoV9

Сортамент	σ_b , МПа	σ_T , МПа	δ_5 , %	HB, МПа	HV1 (азотированная поверхность)	KV, Дж	Термообработка
Прутки Ø16 – 40 мм	1100 – 1300	900	9	250	800	>25	Закалка 870 – 930 °С, отпуск 580 – 700 °С

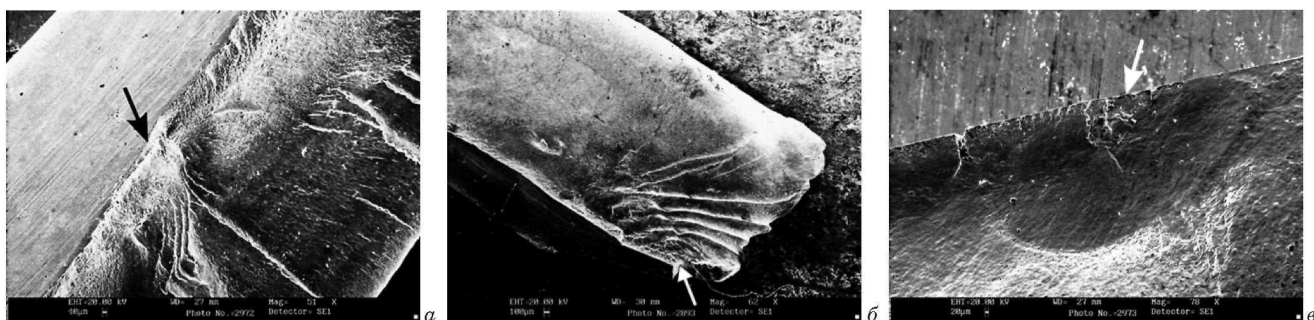


Рис. 3. Очаги усталостного разрушения на поверхности исследованных зубьев шестерни

Fig. 3. Fatigue fracture origins on the surface of the studied gear teeth

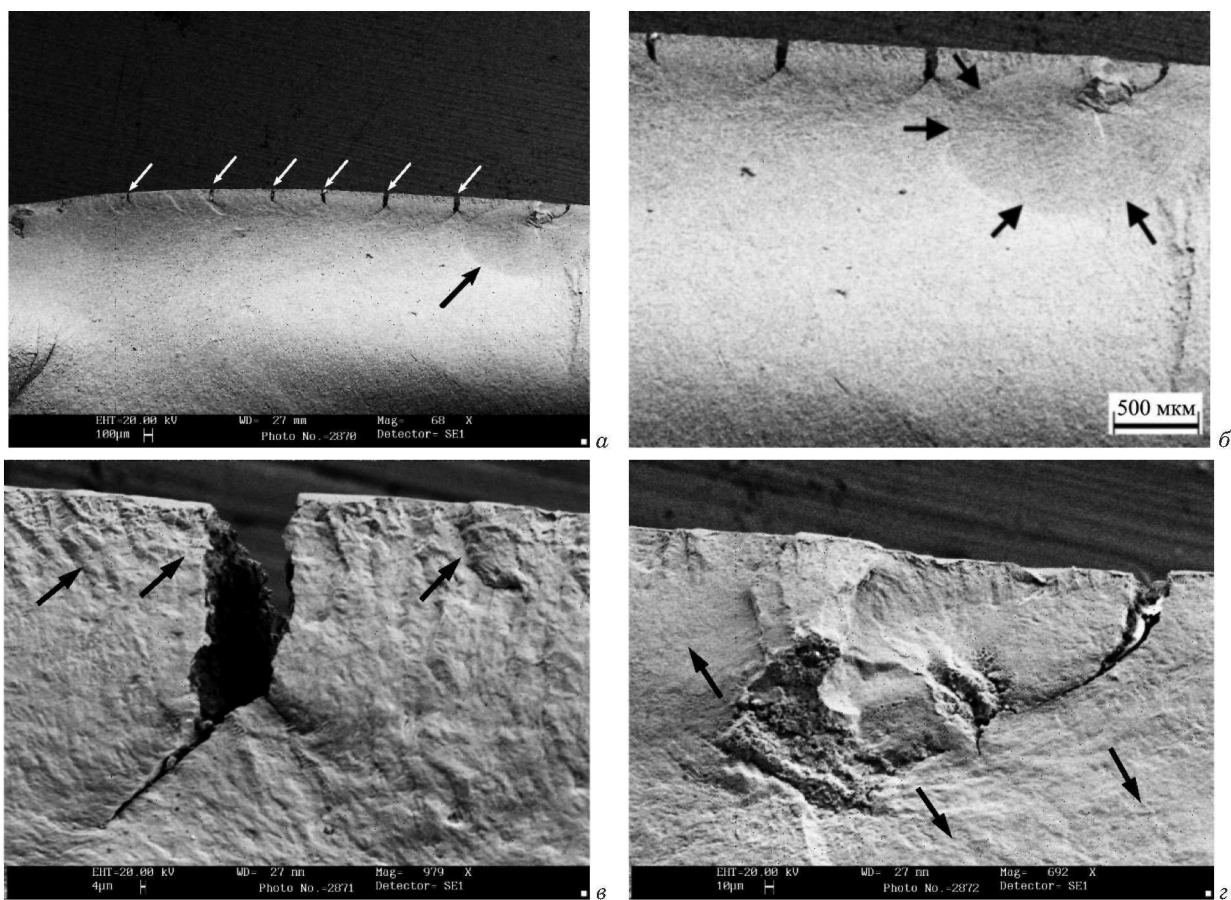


Рис. 4. Усталостный излом с микротрещинами на поверхности контакта глубиной 150 – 200 мкм и расстоянием между ними ~2 мм (а, б, в) с поврежденным поверхностным слоем (в) и структурным дефектом (г)

Fig. 4. The fatigue fracture surface with 150 – 200 μm deep microcracks on the contact surface and a distance between them of ~2 mm (a, b, c), with a damaged surface layer (d) and a structural defect (d)

рис. 3, б показан каскад микроочагов трещин эллиптической формы, развивающийся от поверхностного концентратора напряжений. Очаг усталостной трещины, представленный на рис. 3, в, в отличие от первых двух, сформировался под поверхностью зуба на структурном дефекте. Однако его формированию предшествовало множественное повреждение поверхности контакта,

связанное с появлением многочисленных поперечных трещин. На изломе виден профиль этих трещин, глубина которых составляет 100 – 200 мкм. Микротрещины зарождались на поверхности в основном как трещины отрыва и заканчивались сдвиговыми микротрещинами (рис. 4, а, б), наблюдаемыми при большем увеличении. Как видно из рис. 4, б, в вершине каждой поверх-

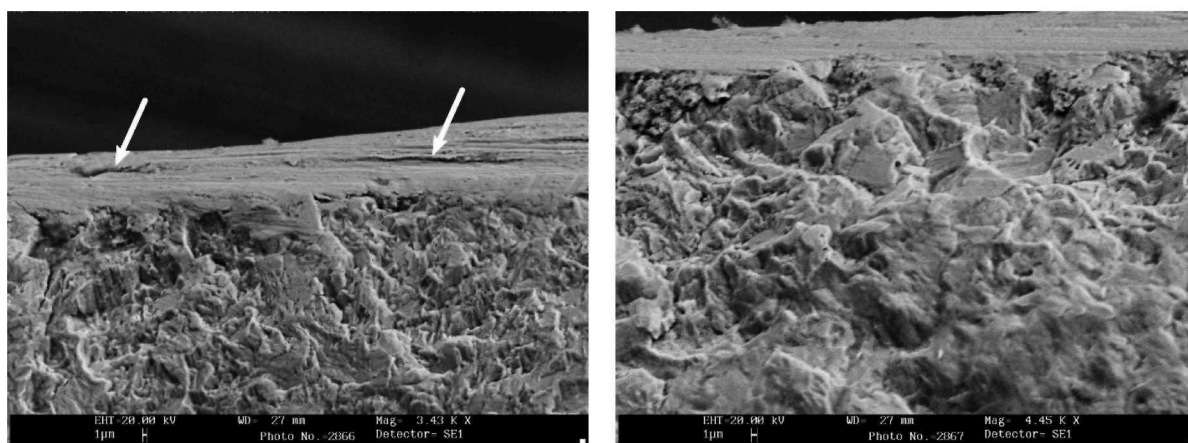


Рис. 5. Микрорельеф межзеренного разрушения в области поврежденного поверхностного слоя; стрелками указаны продольные трещины, развивающиеся вдоль дефектов механической обработки и являющиеся очагами зарождения разрушения

Fig. 5. Microrelief of intergranular fracture in the area of the damaged surface layer; the arrows indicate longitudinal cracks developing along the defects of machining which are the sites of fracture nucleation

ностной трещины формируются две сдвиговые микротрещины. Одна из поверхностных трещин глубиной 150 мкм, заканчивающаяся сдвиговыми микротрещинами с радиусом при вершине, не превышающим 2 мкм, показана на рис. 4, в, на котором, кроме того, виден профиль поврежденного поверхностного слоя, покрытого усталостными бороздками (показаны стрелками). Глубина этого слоя близка одному – двум размерам зерна.

Отмеченный стрелками на рис. 4, б очаг трещины характерен для гигациклового усталостного разрушения [12, 13] и имеет вид «рыбьего глаза», в центре которого расположена область структурной неоднородности с включениями и пора́ми (рис. 4, г). От этой области развивается типичный для усталости бороздчатый рельеф в направлениях, показанных стрелками. Здесь же видна сдвиговая поверхностная микротрещина, которая, вероятно, предшествует выкрашиванию локального участка поверхности шестерни и отделению фрагмента. Смена типа микротрещины от отрывной на поверхности шестерни к сдвиговой показывает, что скорость ее развития уменьшилась. Причина затупления — выход микротрещины за пределы хрупкого слоя и переход в центральную область более вязкого материала. Это подтверждает фрактограмма на рис. 4, в, демонстрирующая изменение грубой структуры поврежденного слоя на глубине нескольких зерен (показана стрелкой) на более однородную структуру, характерную для внутризеренного разрушения.

При исследовании структуры поврежденного поверхностного слоя обнаружено хрупкое межзеренное разрушение (рис. 5, а), развивающееся от продольных трещин размером 10 – 30 мкм,

возникающих на дефектах механической обработки. На гранях межзеренного разрушения видны усталостные бороздки.

Рис. 6 свидетельствует о зарождении этих продольных дефектов на порах, группирующихся вдоль царапин механической обработки (показаны стрелками), и их взаимодействии с поперечными микротрещинами, служащими концентраторами напряжений. Сочетание хрупкого поверхностного слоя с такими концентраторами и привело к зарождению поверхностных микротрещин.

На рис. 7 показан микрорельеф разрушения, подтверждающий усталостный характер развития магистральной трещины, связанный с формированием бороздок (показаны стрелками) шириной порядка 1 мкм и более и свидетельствующий о том, что скорость роста усталостной трещины составляла примерно 10^{-3} мм за цикл. В начале роста магистральной трещины бороздки были разориентированы (рис. 7, а), а затем становились строго перпендикулярными направлению ее распространения (рис. 7, б).

Металлографическое исследование. Металлографическое исследование показало, что основная структура материала зубьев соответствует структуре отпущенного мартенсита с размером первоначального аустенитного зерна, не превышающего 10 – 20 мкм (рис. 8, а). Были обнаружены и протяженные включения длиной до 45 мкм (рис. 8, б) и толщиной до 6 мкм, которые могли служить местами зарождения микротрещин.

Установлено, что структура материала зуба шестерни изменяется с увеличением расстояния от поверхности. Непосредственно под поверхностью контакта наблюдается структура с дисперсными включениями по границам зерен

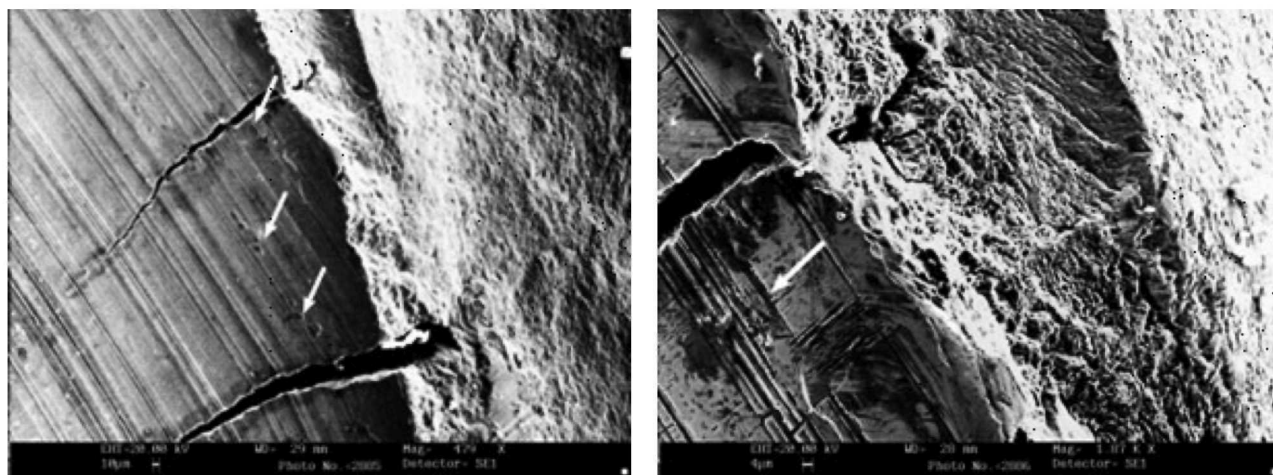
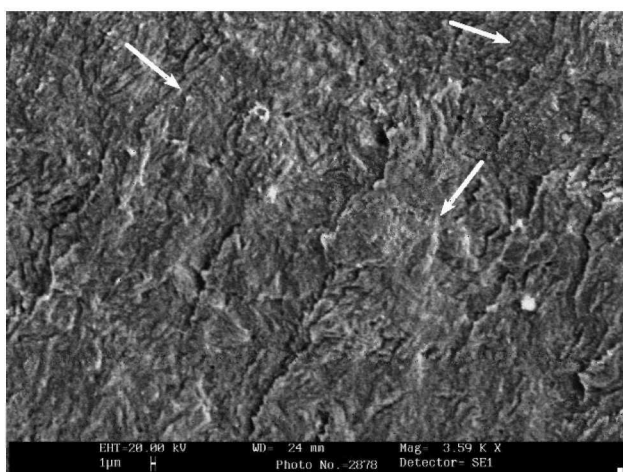
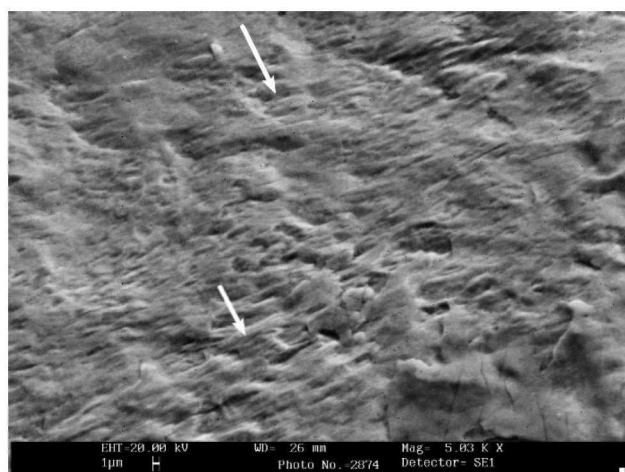


Рис. 6. Дефекты механической обработки, поверхностные микротрещины и область зарождения усталостного разрушения в их устье — на глубине 150 мкм

Fig. 6. Machining defects, surface microcracks and a region of the fatigue fracture nucleation at their mouths at a depth of 150 μm



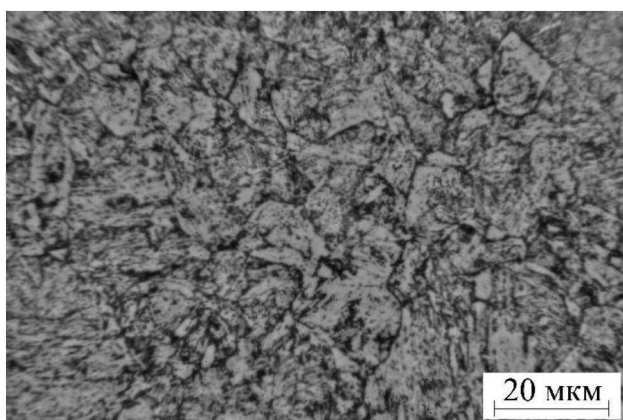
а



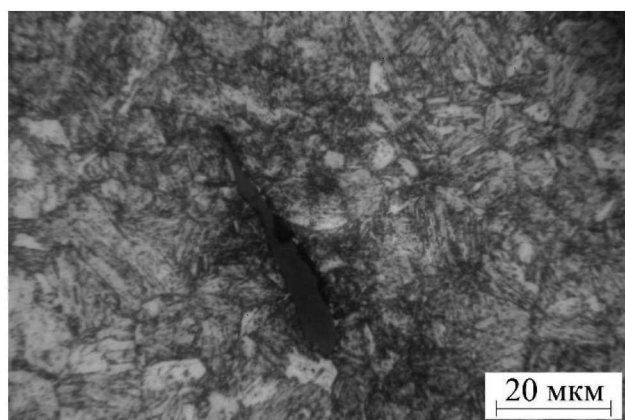
б

Рис. 7. Микрорельеф усталостного разрушения

Fig. 7. The fatigue fracture microrelief



а



б

Рис. 8. Микроструктура основного металла (а), неметаллическое включение (б)

Fig. 8. The microstructure of the basic metal (a) and nonmetallic inclusion (b)

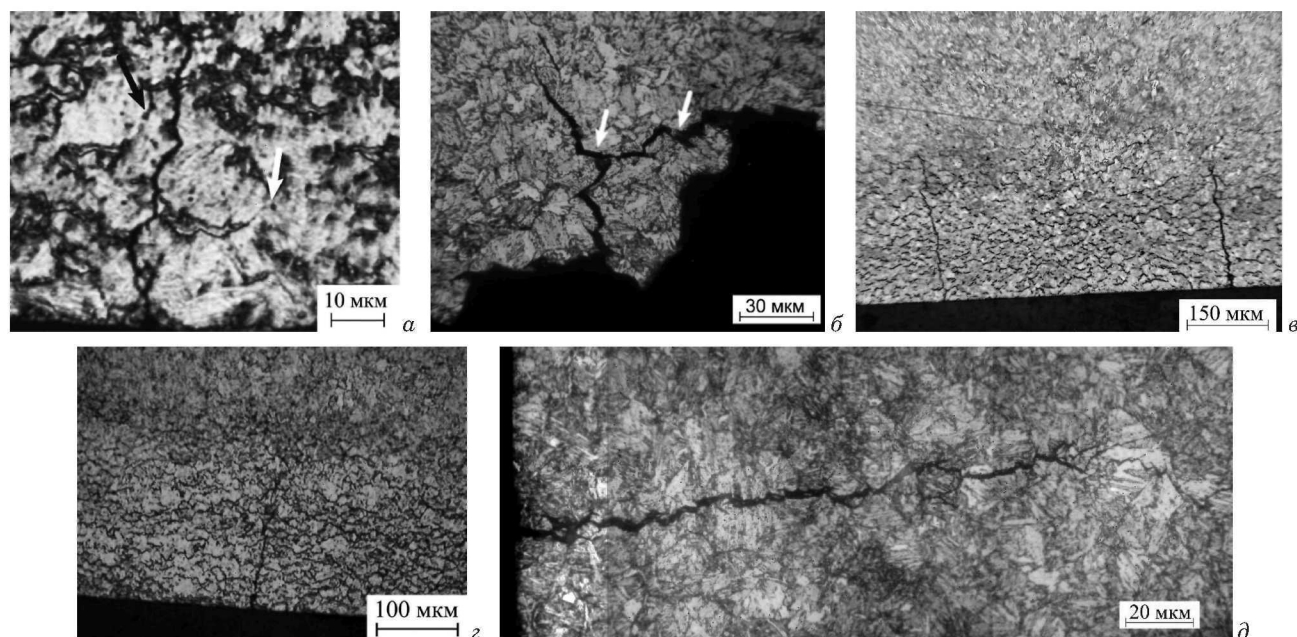


Рис. 9. Микротрещины в поверхностном слое фрагмента зуба

Fig. 9. Microcracks in the subsurface layer of a tooth fragment

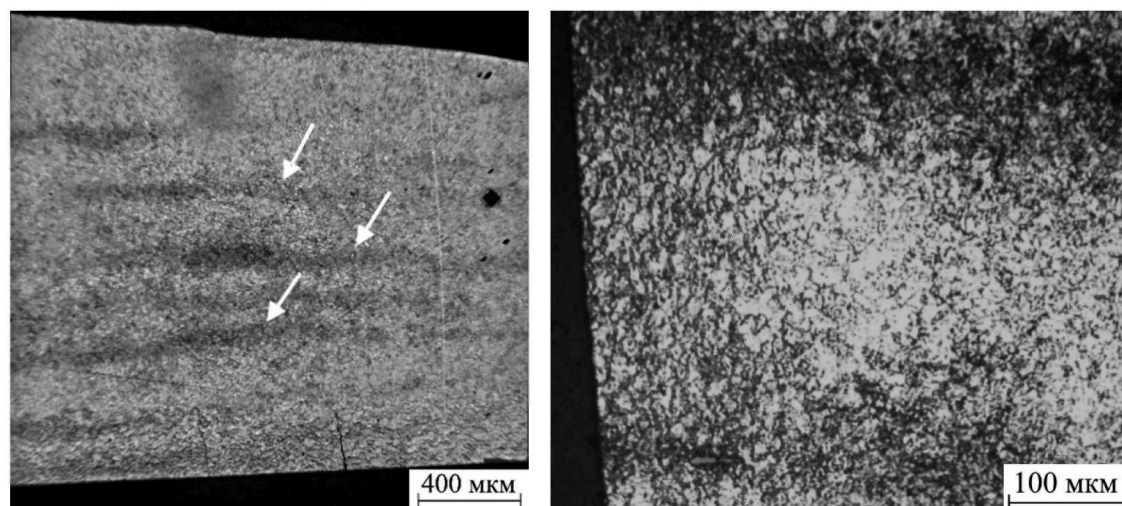


Рис. 10. Полосчатая макроструктура: полосы параллельны поверхности контакта зубьев шестерни

Fig. 10. Banded macrostructure: bands parallel to the contact surfaces of the gear teeth

(рис. 9, а), хорошо видимыми при больших увеличениях. Размер выделений: толщина 0,5 мкм, длина от 1 до 10 мкм. Глубина поверхностного слоя с измененной структурой — от 120 до 200 мкм. Именно в такой структуре развиваются поверхностные трещины (рис. 9, в – д), обнаруженные при фрактографическом исследовании (см. рис. 4), — перпендикулярные поверхности контакта. Глубина этих трещин соответствует толщине слоя с дефектной структурой. Распространение длинных трещин замедляется, и в основном металле они не развиваются.

Из рис. 9, а, б следует, что эти трещины распространяются по границам зерен. Это подтверждают данные анализа изломов фрагментов — межзеренное разрушение происходит в приповерхностной области (см. рис. 4, 5). Развитие межзеренного разрушения могло быть следствием отпускной хрупкости, характерной для стали данного состава, вызванной пониженной скоростью охлаждения при отпуске и связанной с выделением карбидов $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ по границам зерен.

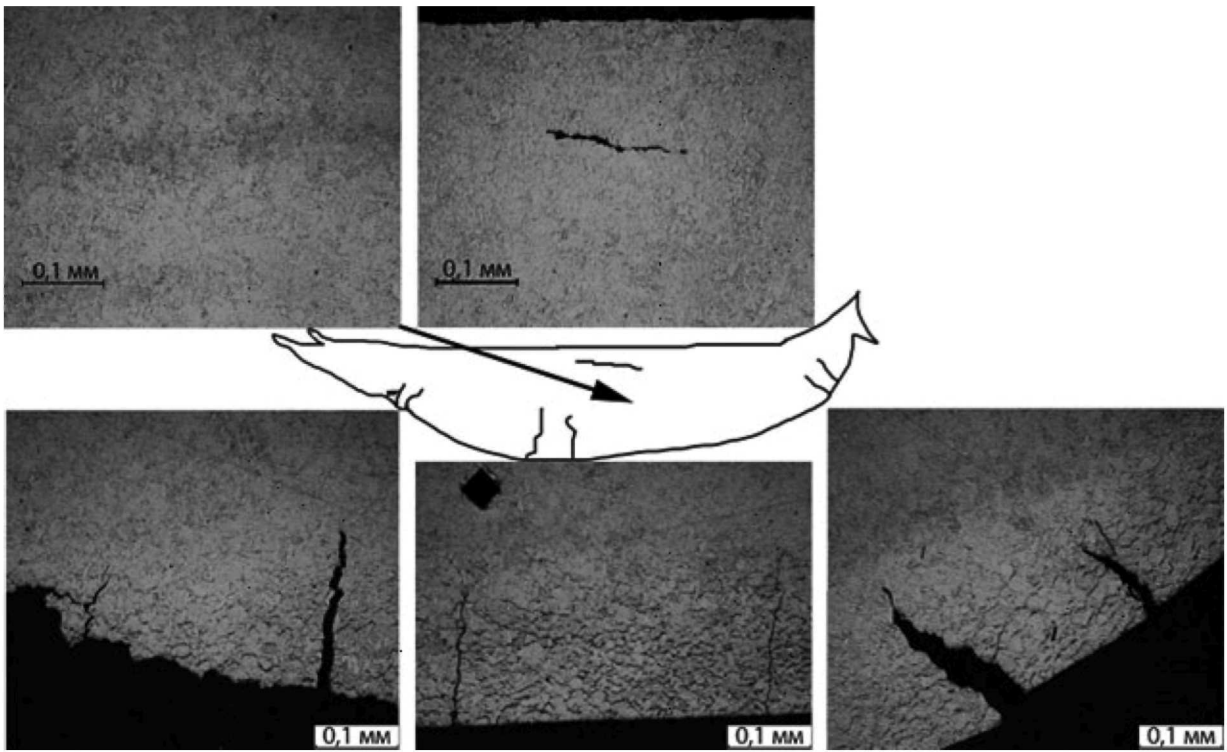


Рис. 11. Схематическое изображение исследуемого фрагмента и фотографии структуры и трещин в различных участках сечения

Fig. 11. Schematic representation of the studied fragment and photos of the structure and cracks in different sections

Таблица 3. Результаты оценки микротвердости *HV* в разных структурных зонах

Table 3. Results of *HV* microhardness assessment for different structural zones

<i>HV</i> , МПа	Основной металл	Темные полосы	Упрочненный приповерхностный слой	
			Тело зерна	Границы зерен
Среднее значение микротвердости ± стандартное отклонение	371 ± 13	431 ± 27	834,6 ± 37,6	923,9 ± 29,2

Другой особенностью структуры материала зубьев является макрополосчатость — образование темных полос, параллельных поверхности контакта (рис. 10), свидетельствующих о неоднородности химического состава материала.

Отмеченные особенности структуры обнаружены при исследовании и других изученных фрагментов, схема одного из которых показана на рис. 11. Это позволяет считать, что эти особенности являются общими и связаны, вероятно, с отступлениями от режимов термической обработки шестерни.

Результаты оценки микротвердости. Оценка микротвердости (*HV*) материала шестерни (табл. 3) подтвердила неоднородность структуры; значения *HV* для исследуемых фрагментов меняются от 350 (в среднем сечении) до 920 МПа (на поверхности зуба). Средние значения микротвердости были оценены по 10 изме-

рениям в каждой из выделенных структурных неоднородностей.

Наибольшие значения твердости — *HV* > 900 МПа — наблюдаются в приповерхностном слое толщиной от 120 до 200 мкм. Причем твердость внутри зерен в этом слое на ~10 % меньше, чем по их границам. Это подтверждает тот факт, что по границам зерен выделились карбиды (Fe, Cr)₃C. Наименьшие значения *HV* (~370 МПа) зафиксированы в основном металле (светлые области). Твердость темных полос структуры составила ~430 МПа, что несколько выше (на 16 %), чем основного металла (рис. 12).

Обсуждение результатов

Согласно [14] в зубе шестерни в результате контакта качения (*R*) с сопряженным зубом развиваются напряжения сдвига (*S*), растягивающие (*T_N*) и сжимающие (*C*) напряжения (рис. 13).

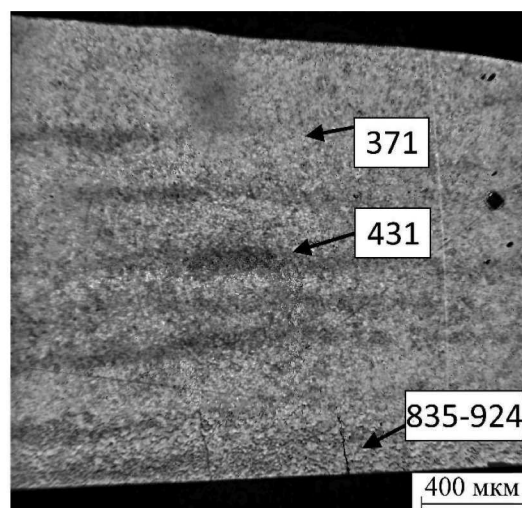
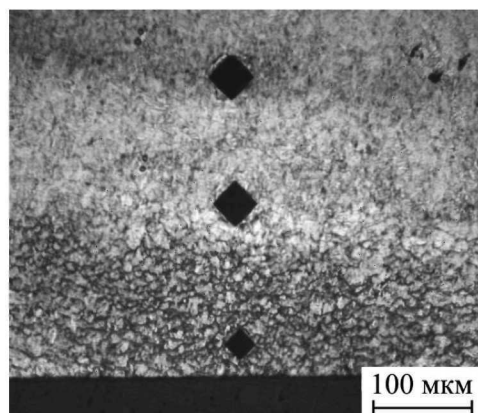


Рис. 12. Микротвердость участков фрагментов с различной структурой

Fig. 12. The microhardness of fragment sections with different structures

Виды разрушения зубчатых передач, как следует из проведенных исследований, могут быть различными, но основная их причина связана либо с изгибом зуба, приводящим к зарождению усталостной трещины у его основания [15], либо с контактной усталостью по поверхности качения, инициирующей образование небольших питтингов, вызывающих отслаивание фрагментов. Дополнительными причинами разрушения являются динамический удар, износ и отрыв под действием напряжения. Усталостное разрушение зубчатых передач может быть связано также с неправильным выбором материала [14] — с размерами и природой неметаллических включений, плохим качеством поковок, полосчатостью, сегрегациями, ковочными закатами и пр.

Известно [14, 16], что при поверхностной обработке зубьев шестерни (науглероживании, азотировании или индукционной закалке) важно достичь высоких свойств слоя как в срединной части профиля зуба, так и в области радиуса при его основании. Сдвиговые напряжения, обусловленные контактом качения, достигают максимума на расстоянии 0,25 мм от поверхности контактной области, а напряжения, возникающие вследствие изгиба, максимальны у основания зуба. Усталостное разрушение может зарождаться под поверхностью. Согласно [14] это происходит в том случае, если предел текучести основного материала шестерни низок, а силы, развивающиеся вдоль линии зацепления, высоки, вследствие чего поверхностный слой разрушается (рис. 13, б).

Поскольку сведения об исходной термической обработке шестерни отсутствуют, можно лишь перечислить вероятные отклонения от режимов ее технологического цикла, приведшие к разру-

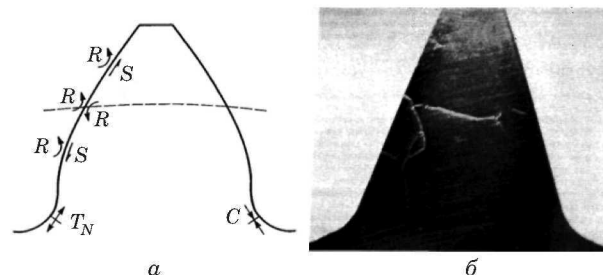


Рис. 13. Области напряжений на основном зубе цилиндрического зубчатого колеса, развивающихся в зубе вследствие контакта качения R сопряженного зубчатого колеса — напряжений сдвига (S), растягивающих (T_N) и сжимающих (C) напряжений (а), а также пример растрескивания поверхностного слоя (б) с микротрещинами, перпендикулярными поверхности контакта [14]

Fig. 13. Stress areas in the main tooth of a cylindrical gear wheel developed in the tooth due to rolling contact R of the adjacent gear wheel: shear (S), tensile (T_N) and compressive (C) stresses (а) and an example of surface layer cracking (б) with the microcracks perpendicular to the contact surface [14]

шению. Так, при недостаточно контролируемой индукционной закалке для упрочнения всей шестерни и ее нерегулярности возможно растрескивание с образованием дефектов, служащих очагами усталостных трещин. Отступление от режимов термической обработки, в частности, снижение скорости охлаждения в процессе отпуска могло привести к характерной для данной стали отпускной хрупкости, выделению карбидов $(Fe, Cr)_3C$ по границам зерен и появлению межзеренных трещин. Некачественная термическая обработка возможна как следствие неоднородности химического состава и структуры материала шестерни. Другим фактором, приводящим к формированию очагов усталостных трещин, яв-

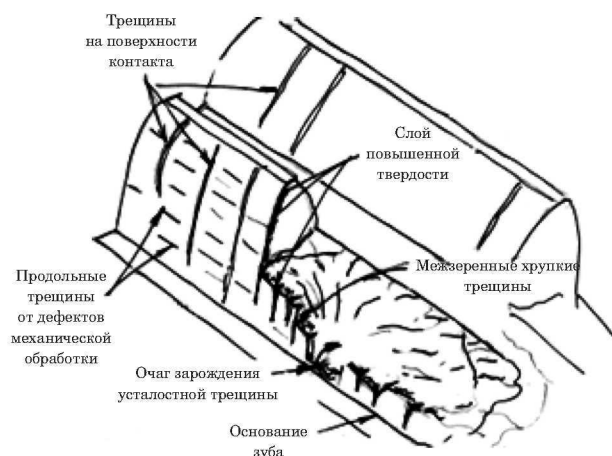


Рис. 14. Схема разрушения зубьев шестерни

Fig. 14. The scheme of the gear teeth failure

ляется нарушение требований по чистоте поверхностной механической обработки зубьев шестерни, что вызывает появление многочисленных дефектов контактной поверхности.

Отмеченные причины разрушения шестерни согласуются с данными, полученными в ходе проведенного исследования. Действительно, наблюдаются полосчатость зубьев, микротрещины на поверхности, которые могли образоваться в процессе индукционной закалки, усталостное разрушение, развивающееся под поверхностью у основания зуба, и дефектная структура материала с выделениями по границам зерен и крупными неметаллическими включениями.

Согласно представленной исходной информации шестерня не подвергалась химико-термической обработке (азотированию). Однако полученные значения твердости (см. табл. 3) и ее распределение по толщине фрагмента соответствуют таковым для азотированной стали 30CrMoV9 [17], являющейся аналогом исследуемого материала шестерни, после ее закалки и отпуска. Из работы [18] следует, что азотирование могло привести к образованию слоя нитридов по границам зерен и, как следствие, к охрупчиванию материала с образованием трещин. Возможно также формирование микротрещин в результате шлифовки и последующего азотирования поверхности [14].

Заключение

Разрушение зубьев связано с образованием многочисленных микротрещин в упрочненном поверхностном слое с дефектной структурой толщиной от 150 до 200 мкм. Поскольку трещины развивались на всю глубину слоя, произошло резкое уменьшение прочности и несущей способности зубьев шестерни. Причины формирования поверхностных микротрещин могут быть различны и являться результатом: отступлений

от режимов термической обработки, приведших к отпускной хрупкости; выделения карбидов по границам зерен; формирования межзеренных поверхностных трещин и их взаимодействия с дефектами некачественной механической обработки поверхности контакта зубьев. Взаимодействие этих трещин с продольными трещинами, зародившимися на дефектах некачественной механической обработки шестерни (царапинах), привело к формированию очагов усталостных трещин, развитие которых вызвало окончательное разрушение нескольких зубьев шестерни.

Анализ фрагментов позволяет предположить картину развития разрушения зубьев шестерни, представленную на рис. 14.

Вероятно, одной из главных причин разрушения было длительное циклическое нагружение в режиме гигацикловой усталости, обычно не рассматриваемое в работах, посвященных разрушению зубчатых передач. Возможность такой причины разрушения следует из типичной для гигацикловой усталости картины излома с характерным очагом в виде «рыбьего глаза» (см. рис. 4, б) и превышающей 10^9 циклов долговечности исследуемой шестерни до разрушения [12, 13].

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00715-22-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко С. И., Карпенко В. А., Нестеренко Е. А., Пирогова Л. В. Характер и причины разрушения шестерён дорожно-строительных и сельскохозяйственных машин / Вестник ХНАДУ. 2011. № 54. С. 127 – 133.
2. Морозова Л. В., Орлов М. Р. Исследование причин разрушения зубчатых колес в процессе эксплуатации / Авиационные материалы и технологии. 2015. № S1. С. 37 – 48. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-37-48
3. Morales-Espejel G. E., Rycerz P., Kadiric A. Prediction of micropitting damage in gear teeth contacts considering the concurrent effects of surface fatigue and mild wear / Wear. 2018. Vol. 398 – 399. P. 99 – 115. DOI: 10.1016/j.wear.2017.11.016
4. Fan Q., Zhou Q., Wu C., Guo M. Gear tooth surface damage diagnosis based on analyzing the vibration signal of an individual gear tooth / Adv. Mech. Eng. 2017. Vol. 9. N 6. P. 168781401770435. DOI: 10.1177/1687814017704356
5. Cheng L., Chen L., Li S., Liang T. Fault analysis on bevel gear teeth surface damage of aeroengine / IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 274. P. 012103. DOI: 10.1088/1757-899X/274/1/012103
6. Poursaeidi E., Sanaieei M., Bakhtyari H. Life estimate of a compressor blade through fractography / Int. J. Eng. 2013. Vol. 26. N 4. P. 393 – 400. DOI: 10.5829/idosi.ije.2013.26.04a.08
7. Bates R. C., Clark W. G., Moon D. M. Correlation of fractographic features with fracture mechanics data / Electron Microfractography. ASTM Special Technical Publication. 1969. N 453. P. 192 – 214. DOI: 10.1520/STP47362S

8. Böhme S. A., Vinogradov A., Papuga J., Berto F. A novel predictive model for multiaxial fatigue in carburized bevel gears / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2021. Vol. 44. N 8. P 2033 – 2053. DOI: 10.1111/ffe.13475
9. Böhme S. A., Szanti G., Keski-Rahkonen J., et al. Tooth flank fracture — An applied fatigue study of case hardened bevel gears / *Eng. Fail. Anal.* 2022. Vol. 132. P 105911. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105911
10. Qin S., Zhang C., Zhang B., et al. Effect of carburizing process on high cycle fatigue behavior of 18CrNiMo7-6 steel / *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Vol. 16. P 1136 – 1149. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.12.074
11. Cai S., Sun J., He Q., et. al. 16MnCr5 gear shaft fracture caused by inclusions and heat treatment process / *Eng. Fail. Anal.* 2021. Vol. 126. P 105458. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105458
12. Bathias C., Paris P. C. *Gigacycle fatigue in mechanical practice*. — New York: Marcel Dekker, 2005. — 304 p.
13. Ботвина Л. Р. Гигацикловая усталость — новая проблема физики и механики разрушения / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2004. Т. 70. № 4. С. 41 – 51.
14. Мак-Ивили А. Дж. Анализ аварийных разрушений / Под ред. Л. Р. Ботвиной. — М.: Техносфера, 2010. — 416 с.
15. Yan H., Wei P., Zhou P., et al. Experimental investigation of crack growth behaviors and mechanical properties degradation during gear bending fatigue / *J. Mech. Sci. Technol.* 2022. Vol. 36. N 3. P 1233 – 1242. DOI: 10.1007/s12206-022-0214-7
16. Витязь П. А., Моисеенко В. И., Сидоренко А. Г. и др. Опыт и перспективы использования конструкционных сталей для азотированных зубчатых колес / *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук*. 2021. Т. 66. № 1. С. 58 – 65. DOI: 10.29235/1561-8358-2021-66-1-58-65
17. Berns H. *Materials for surface layer treatments* / *Ferrous Materials*. — Berlin—Heidelberg: Springer, 2008. P 215 – 248.
18. Лактин Ю. М., Коган Я. Д., Шпис Г. И., Бемер З. Теория и технология азотирования. — М.: Металлургия, 1991. — 320 с.
4. Fan Q., Zhou Q., Wu C., Guo M. Gear tooth surface damage diagnosis based on analyzing the vibration signal of an individual gear tooth / *Adv. Mech. Eng.* 2017. Vol. 9. N 6. P 168781401770435. DOI: 10.1177/1687814017704356
5. Cheng L., Chen L., Li S., Liang T. Fault analysis on bevel gear teeth surface damage of aeroengine / *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 274. P 012103. DOI: 10.1088/1757-899X/274/1/012103
6. Poursaeidi E., Sanaieei M., Bakhtyari H. Life estimate of a compressor blade through fractography / *Int. J. Eng.* 2013. Vol. 26. N 4. P 393 – 400. DOI: 10.5829/idosi.ije.2013.26.04a.08
7. Bates R. C., Clark W. G., Moon D. M. *Correlation of fractographic features with fracture mechanics data* / *Electron Microfractography*. ASTM Special Technical Publication. 1969. N 453. P 192 – 214. DOI: 10.1520/STP47362S
8. Böhme S. A., Vinogradov A., Papuga J., Berto F. A novel predictive model for multiaxial fatigue in carburized bevel gears / *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 2021. Vol. 44. N 8. P 2033 – 2053. DOI: 10.1111/ffe.13475
9. Böhme S. A., Szanti G., Keski-Rahkonen J., et al. Tooth flank fracture — An applied fatigue study of case hardened bevel gears / *Eng. Fail. Anal.* 2022. Vol. 132. P 105911. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105911
10. Qin S., Zhang C., Zhang B., et al. Effect of carburizing process on high cycle fatigue behavior of 18CrNiMo7-6 steel / *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Vol. 16. P 1136 – 1149. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.12.074
11. Cai S., Sun J., He Q., et. al. 16MnCr5 gear shaft fracture caused by inclusions and heat treatment process / *Eng. Fail. Anal.* 2021. Vol. 126. P 105458. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105458
12. Bathias C., Paris P. C. *Gigacycle fatigue in mechanical practice*. — New York: Marcel Dekker, 2005. — 304 p.
13. Botvina L. R. *Gigacycle fatigue — a new problem of physics and fracture mechanics* / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2004. Vol. 70. N 4. P 41 – 51 [in Russian].
14. McEvilly A. J. *Analysis of emergency failures*. — Moscow: Tekhnosfera, 2010. — 416 p. [Russian translation].
15. Yan H., Wei P., Zhou P., et al. Experimental investigation of crack growth behaviors and mechanical properties degradation during gear bending fatigue / *J. Mech. Sci. Technol.* 2022. Vol. 36. N 3. P 1233 – 1242. DOI: 10.1007/s12206-022-0214-7
16. Vityaz P. A., Moiseenko V. I., Sidorenko A. G., et al. Experience and prospects of using structural steels for nitrided gears / *Izv. Nats. Akad. Nauk Belarusi. Ser. Fiz.-Tekhn. Nauk.* 2021. Vol. 66. N 1. P 58 – 65 [in Russian]. DOI: 10.29235/1561-8358-2021-66-1-58-65
17. Berns H. *Materials for surface layer treatments* / *Ferrous Materials*. — Berlin—Heidelberg: Springer, 2008. P 215 – 248.
18. Lakhtin Yu. M., Kogan Ya. D., Shpis G. I., Boehmer Z. *Theory and technology of nitriding*. — Moscow: Metallurgiya, 1991. — 320 p. [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-66-72>

МИКРОМЕХАНИКА МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

© Вячеслав Михайлович Матюнин^{1*}, Олег Вячеславович Кудряков²,
Валерий Николаевич Варавка², Артем Юрьевич Марченков¹

¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14,
*e-mail: MatyuninVM@mpei.ru

² Донской государственный технический университет, Россия, 344003, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д. 1

*Статья поступила 2 марта 2022 г. Поступила после доработки 15 апреля 2022 г.
Принята к публикации 26 мая 2022 г.*

Повышенный интерес к изучению механизма деформации, сопровождающейся зернограничным проскальзыванием (ЗГП), стал проявляться в связи с развитием наноматериаловедения. Однако исследование процессов ЗГП в микро- и нанобъемах металлических материалов связано с трудностями экспериментального характера, вызванными высокой локализацией деформации и требующими использования современных методов и приборов электронной микроскопии высокого разрешения. Поэтому имеющиеся сведения в литературных источниках свидетельствуют в основном о теоретических и модельных исследованиях в данной области. Механизм ЗГП приобретает характерные признаки при обработке металлических сплавов концентрированными потоками энергии, например, лазерным облучением. В связи с этим в работе представлены результаты экспериментального исследования микропластической деформации армко-железа с однофазной ферритной структурой при импульсной лазерной обработке. Для исключения влияния фазовых превращений на процесс деформации изучалась только зона термического влияния, в которой температура была ниже температуры первой критической точки и не превышала 700 °С, что позволяло считать полную деформацию эквивалентной деформации ЗГП. Микроструктурные исследования с использованием методов оптической и сканирующей электронной микроскопии показали, что в условиях сверхбыстрого нагрева и охлаждения при лазерной обработке металла деформация осуществляется с участием механизма ЗГП. Среди характерных особенностей ЗГП можно выделить наличие ступенчатых границ, зон аккомодации, появление высокоугловых границ зерен. Предложена методика измерения величины деформации по механизму ЗГП в предположении статистического равенства компонент вектора деформации для кубических решеток. Выполнен статистический анализ измерений ортогональной компоненты вектора деформации по методу секущих. Его результаты позволили определить значения относительной деформации по механизму ЗГП в армко-железе в диапазоне 1,2 – 5,9 %.

Ключевые слова: импульсное лазерное облучение; микропластическая деформация; зернограничное проскальзывание; электронная микроскопия; статистический анализ; армко-железо.

MICROMECHANICS OF SMALL DEFORMATIONS IN METAL ALLOYS UNDER LASER IRRADIATION

© Vyacheslav M. Matyunin^{1*}, Oleg V. Kudryakov²,
Valery N. Varavka², Artem Yu. Marchenkov¹

¹ National research university “Moscow Power Engineering Institute”, 14, Krasnokazarmennaya ul., Moscow, 111250, Russia; *e-mail: MatyuninVM@mpei.ru

² Don State Technical University, 1, Gagarina pl., Rostov-na-Donu, Rostovskaya obl., 344003, Russia.

Received March 2, 2022. Revised April 15, 2022. Accepted May 26, 2022.

Development of the nanomaterial science heightened the interest in studying the deformation mechanism accompanied by grain boundary sliding (GBS). However, the experimental study of GBS processes in micro- and nanovolumes of metallic materials faces difficulties attributed to high localization of strains and requires the use of modern methods and tools of high-resolution electron microscopy. Therefore, the available literature data refer mainly to theoretical and model studies in this area. Treatment of metal alloys with concentrated energy flows, for example, laser irradiation, can impart characteristic features to the

grain boundary slip. In this regard, we performed the experimental study of the microplastic deformation of Armco iron with a single-phase ferrite structure under pulsed laser processing. To exclude the effect of phase transformations on the deformation process, only the heat-affected zone (HAZ) was studied. The temperature in HAZ was below the temperature of the first critical point and did not exceed 700°C, which made it possible to consider the total deformation an equivalent of the GBS deformation. The microstructure studies by the methods of optical and scanning electron microscopy revealed that in conditions of ultrafast heating and cooling during laser processing of metal, deformation occurred with the participation of the GBS mechanism. The characteristic features of GBS, i.e., the presence of stepped boundaries and accommodation zones, as well as the appearance of high-angle grain boundaries were observed. A technique is proposed for measuring the strain value through the GBS mechanism under an assumption that the strain vector components for cubic lattices are statistically equal. A statistical analysis of the measurements of the orthogonal component of the strain vector using the secant method was performed, which provided determination of the relative strain values by GBS mechanism in Armco iron within a range of 1.2 – 5.9%.

Keywords: pulsed laser irradiation; micro plastic deformation; grain boundary sliding; electron microscopy; statistical analysis; Armco iron.

Введение

Механизм зернограницного проскальзывания (ЗГП) достаточно хорошо известен [1 – 4]. В компактных поликристаллических материалах он характеризуется специфическими структурными проявлениями: разворотом зерен, ступенчатостью и фасетированием высокоугловых границ, образованием зон аккомодации, изломом полос скольжения и т.д. Новый всплеск интереса к механизму ЗГП связан с изучением микромеханики деформации в нанокристаллических материалах [5]. Однако изучение ЗГП в наноматериалах ограничивается главным образом теоретическими и модельными изысканиями [6, 7], поскольку его локализация в нанобъеме вызывает известные трудности экспериментального исследования. В частности, приведенные структурные проявления ЗГП имеют микромасштаб, поэтому в наноматериалах их идентификация проблематична даже при электронно-микроскопическом исследовании высокого разрешения.

Механизм ЗГП реализуется путем образования и взаимодействия зернограницных дислокаций (ЗГД), которые либо самостоятельно, либо вместе с решеточными дислокациями (РД) формируют структурные особенности ЗГП [8 – 11]. Имея малый вектор Бюргерса, ЗГД обладают более высокой подвижностью, чем РД. Это дает основания предполагать, что в условиях ограничения временного или пространственного факторов деформация по механизму ЗГП будет доминирующей по сравнению с деформацией в объеме зерна, реализуемой только с участием РД. Поэтому механизм ЗГП привлекает повышенное внимание при изучении процессов деформации в нанокристаллических материалах и при обработке концентрированными источниками энергии (особенно импульсного действия) [12 – 17].

В связи с этим основной целью исследования явилась разработка и апробация методики оценки величины деформации в металлических спла-

вах при импульсном лазерном облучении, протекающей по механизму ЗГП.

Образцы и методы исследования

В качестве объекта исследования необходим был некоторый модельный материал, удобный со структурной точки зрения для изучения конкретной проблемы локальной пластической деформации при лазерной обработке (ЛО). Удобство в данном случае заключалось в отсутствии факторов, препятствующих проявлению механизма ЗГП. В качестве такого материала было выбрано армко-железо с однофазной ферритной структурой и размером зерен 20 – 80 мкм (рис. 1). Весь углерод в образцах армко-железа (не более 0,01 % масс.) растворен в решетке Fe. Вторичных фаз углерод в армко-железе не образует, поэтому при деформации будут наблюдаться только механизмы, реализуемые в матрице сплава [18]. Если тезис о доминирующей роли механизма ЗГП в условиях сверхскоростного нагрева и охлаждения при импульсной ЛО справедлив, то при микроскопическом исследовании структурные особенности этого механизма должны хорошо проглядываться в приграницных объемах армко-железа.

Лазерную обработку образцов выполняли на лабораторной установке импульсного действия с энергией в импульсе $E_i \leq 30$ Дж, длительностью импульса порядка 10^{-3} с и плотностью мощности $W_{II} = (1 - 5) \cdot 10^4$ МВт/м².

Микроструктурные исследования образцов проводили с использованием методик оптической металлографии, а также на сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 200 (FEI Company) в режиме высокого вакуума ($P < 1,5 \cdot 10^{-3}$ Па).

Электронно-микроскопическая аттестация показала, что в зоне лазерной обработки в зависимости от плотности мощности излучения имеет место морфологическое многообразие структур.

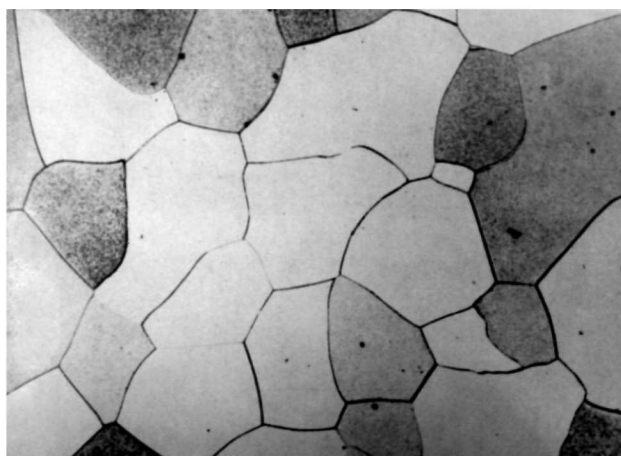


Рис. 1. Исходная микроструктура армко-железа до лазерного облучения, оптическая микроскопия, $\times 500$

Fig. 1. Initial microstructure of Armco iron before laser treatment by optical microscopy, $\times 500$

Могут быть получены такие типы структур, как фрагментированная, игольчатая, ультрамелкозернистая, смешанная. Формирование каждой из них связано с доминирующей ролью определенного механизма неравновесных фазовых переходов [14, 19]. В любом случае наложение фазовых превращений на процесс деформации в зоне ЛО не позволяет реализовать основную цель работы. Чтобы избежать этого, наблюдения проводили только в зоне термического влияния (ЗТВ) лазерной обработки, где температура нагрева не превышала $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому фазовых превращений в этой зоне не наблюдалось.

Результаты и их обсуждение

Характерные элементы микродеформации в приграничных микрообъемах достоверно идентифицируются в ЗТВ лазерной обработки армко-железа. Некоторые их виды представлены на рис. 2: ступенчатые границы (рис. 2, а, показаны стрелками); зоны аккомодации (рис. 2, б, показаны стрелками, рис. 2, г, крайняя правая стрелка, направленная вниз); исчезновение границ (рис. 2, в, показано буквой А); появление новых высокоугловых границ на месте малоугловых (рис. 2, г, две стрелки слева, направленные вверх и вниз); разворот зерен (рис. 2, г, показано буквой В).

Из перечисленных элементов микродеформации к «чистому» ЗГП можно отнести только ступенчатость границ, которая формируется исключительно с участием ЗГД (см. рис. 2, а). Остальные структурные признаки деформации формируются с участием как ЗГД, так и РД [8, 10, 19]. Например, зоны аккомодации (см. рис. 2, б) формируются при скоплении РД в приграничном

объеме. Исчезновение высокоугловых границ (см. рис. 2, в, буква А) наблюдается тогда, когда при благоприятных ориентировках соседних зерен в разделяющей их границе взаимодействие ЗГД сопровождается их аннигиляцией с испусканием РД в объем зерна. А формирование новых высокоугловых границ (см. рис. 2, г) обусловлено повышением плотности РД в малоугловой границе, что приводит к перестройке границы с образованием в ней аккомодационных ЗГД. Из этих данных следует, что для создания и реализации методики количественной оценки величины деформации, протекающей по механизму «чистого» ЗГП, в качестве модельного объекта могут быть использованы только ступенчатые границы.

Экспериментальный метод исследования ЗГП основан на определении размера вектора сдвига P , действие которого перемещает одно зерно относительно другого вдоль общей поверхности границы. Пусть декартова система координат прикреплена к оси деформации o и к плоскости поверхности микросечения, ортогональной o . Вектор смещения P в этой системе имеет компоненты: u — направлена вдоль оси деформации; v и w перпендикулярны оси деформации и лежат в плоскости микросечения. Расположение вектора P на границе показано на рис. 3, из которого видно, что для полноты определения ориентации границы необходимы еще два угла — φ и θ .

В литературе рекомендуются различные способы определения величины деформации $\varepsilon_{\text{ЗГП}}$, обусловленной ЗГП, и вклада проскальзывания в общую деформацию $\varepsilon_{\text{общ}}$. Каждый из них основан на оценке некоторых компонентов вектора полного смещения P . Точное определение величины вектора P в поликристаллических соединениях — сложная многопараметрическая задача (с параметрами u, v, w, φ, θ), которая может быть решена только в экспериментах со специальными моделями. Кроме того, эта многопараметрическая задача должна решаться для каждого наблюдаемого отдельного акта ЗГП, т.е. на отдельном участке границы зерна. Подобные проблемы должны решаться в специальных исследованиях в области физики твердого тела. Для поставленной цели достаточно оценить общий возможный уровень деформации в ЗТВ ЛО, которая реализуется по механизму ЗГП. Поэтому в данной работе использовали методику определения деформации $\varepsilon_{\text{ЗГП}}$ по компоненте u . Ее особенность состоит в том, что, поскольку направление деформации в каждом зерне поликристалла точно не определено, компонента u ориентируется не по оси деформации, а ортогонально плоскости границы. В этом случае компонента u равна ширине ступени границы зерна в плоскости микрошлифа и может быть легко определена металлографиче-

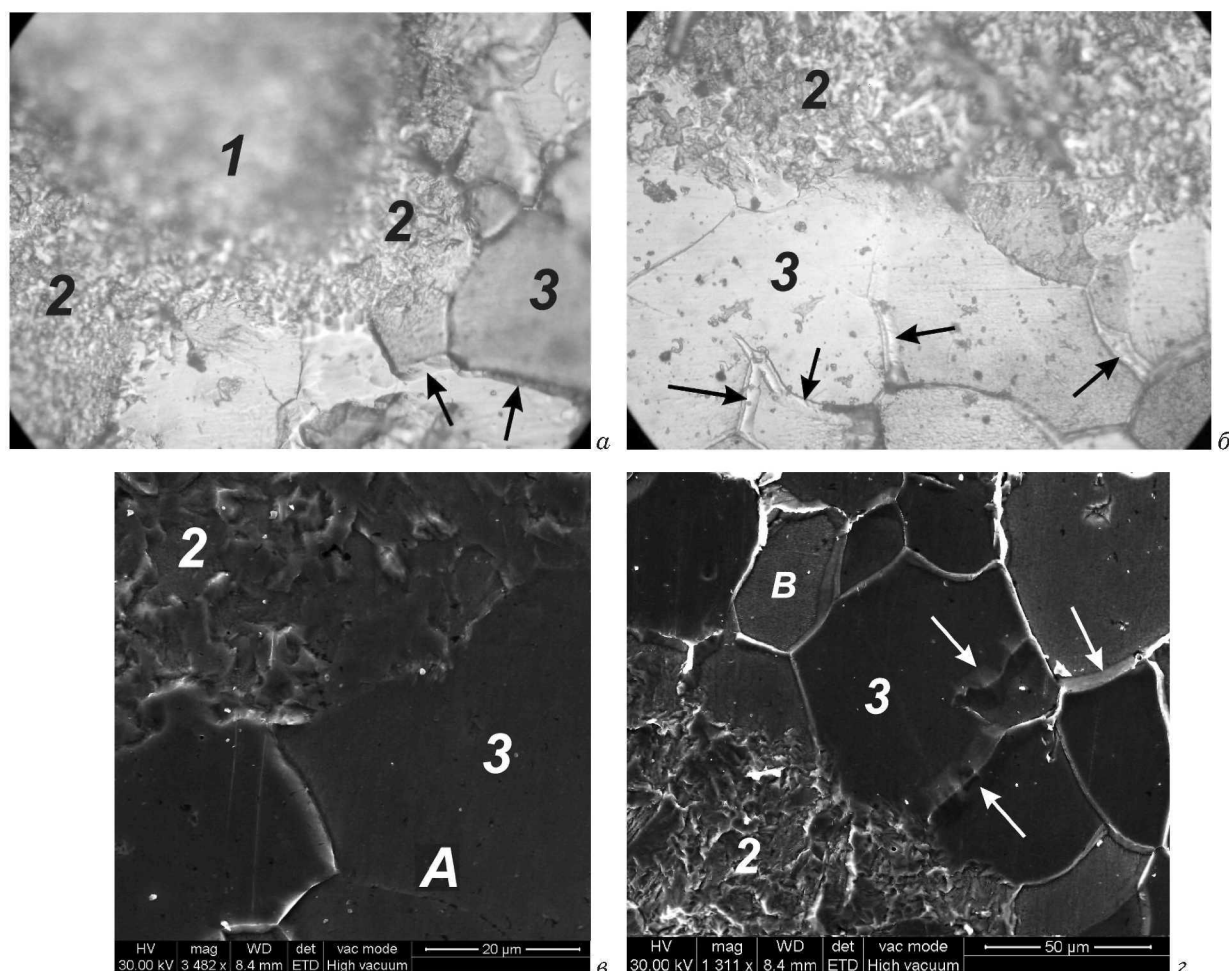


Рис. 2. Структурные проявления механизма ЗГП при лазерной обработке армко-железа: *а, б* — оптическая микроскопия, $\times 850$; *в, г* — сканирующая электронная микроскопия; 1 — зона оплавления (лазерный кратер); 2 — зона лазерной закалки; 3 — зона термического влияния

Fig. 2. Structural features of the GBS mechanism upon laser treatment of Armco iron: *a, b* — optical microscopy, $\times 850$; *c, d* — scanning electron microscopy; 1 — melting zone (laser crater); 2 — laser hardening zone; 3 — heat affected zone

чески с помощью стереометрии. В свою очередь компонента w становится параллельной линии границы, а компонента v сохраняет свою ориентацию неизменной. Привязка системы координат вектора смещения P к граничной линии, а не к оси деформации устраняет необходимость введения дополнительной плоскости микросечения.

После таких преобразований для практического определения компоненты u_i можно использовать известный стереометрический метод секущих. Измеренные компоненты u_i суммировали на всех границах, пересекаемых виртуальной секущей известной длины l . Секущие накладывали на цифровое изображение микрорельефа, полученное в РЭМ. Направление секущих выбирали максимально параллельно оси деформации, когда направление этой оси может быть приблизительно определено характером структурных следов деформации. Иллюстрация применения

метода для определения деформации по компоненте u приведена на рис. 4, где показаны фрагмент секущей AB , пересекающей границу зерна, и расположение компоненты u_i вектора P_i .

Следует отметить, что при экспериментальных микроскопических исследованиях не всегда можно четко разграничить ступенчатые границы и зоны аккомодации, т.е. «чистое» ЗГП и аккомодационное проскальзывание. Теоретически ступенчатая граница постоянна по высоте, а зона аккомодации переменна и имеет форму треугольника, вытянутого вдоль границы. На практике же их часто бывает трудно разделить (см., например, рис. 4), поэтому при экспериментальной апробации методики в качестве объектов ЗГП были определены и ступенчатые границы, и зоны аккомодации.

Для каждого исследуемого образца применяли несколько секущих одинаковой длины, но ко-

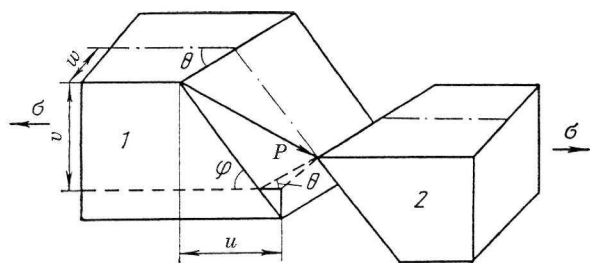


Рис. 3. Схема зернограницного проскальзывания зерен 1 и 2 под действием вектора смещения P с компонентами u , v и w ; σ — ось действия напряжения деформации [4]

Fig. 3. A scheme of grain boundary sliding of grains 1 and 2 under the action of the displacement vector P with components u , v and w ; σ — axis of strain stress action [4]

личеством не более семи. Величину деформации, вызванную ЗГП, рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_{\text{ЗГП}} = \frac{1}{L} \sum_i u_i = N_l \bar{u}_l, \quad (1)$$

где N_l — количество зерен на единицу длины секущей при нулевой деформации; $\bar{u}_l$ — усредненное значение компоненты u для каждой секущей.

Обычно механизм ЗГП характерен для малых степеней деформации, и во время механических испытаний оценивается его вклад в общую деформацию. В случае рассматриваемой ЛО армо-железа не было обнаружено структурных признаков других механизмов деформации в зоне термического влияния (например, линий скольжения, полос деформации, полос сброса, клиновидных складок, двойников, мигрирующих границ, рекристаллизованных зерен и т.п.). Следовательно, в этом случае полная деформа-

ция эквивалентна зернограницному скольжению: $\varepsilon_{\text{общ}} \equiv \varepsilon_{\text{ЗГП}}$.

Согласно условиям используемой методики, при определении компоненты u секущие должны быть параллельны вектору эффективной нагрузки. Фактически мы предполагаем, что при импульсной лазерной обработке напряжения действуют радиально относительно лазерного пятна. Все секущие были расположены в этом направлении, их длина — одинакова: $l = 200$ мкм. Секущие наносили виртуальным образом. Программное обеспечение xT microscope Control СЭМ «Quanta 200» позволяет делать это непосредственно на цифровом изображении наблюдаемой поверхности, задавая компьютеру направление и размер секущей.

Было протестировано 11 образцов, на каждом из которых проведено по семь секущих. Результаты измерений и расчетов приведены в виде гистограмм на рис. 5. Длина каждой компоненты u (всех учтенных элементов) находилась в интервале от 1,5 до 4,5 мкм.

Следует отметить, что в данном интервале значения компоненты u_i для «чистого» ЗГП и зон аккомодации распределены неодинаково: большие из них принадлежат зонам аккомодации, меньшие — зернограницным ступенькам. Для зернограницных ступенек $1,5 \leq u_i \leq 2,6$. Исходя из механизма образования зон аккомодации, можно полагать, что они представляют собой очень пологие ступени, у которых большая часть вектора смещения P приходится именно на компоненту u , а две других компоненты (v и w) незначительны, т.е. $|P| \approx u_{\text{max}}$. Для зернограницных ступеней среднестатистическое распределение вектора P по компонентам имеет вид:

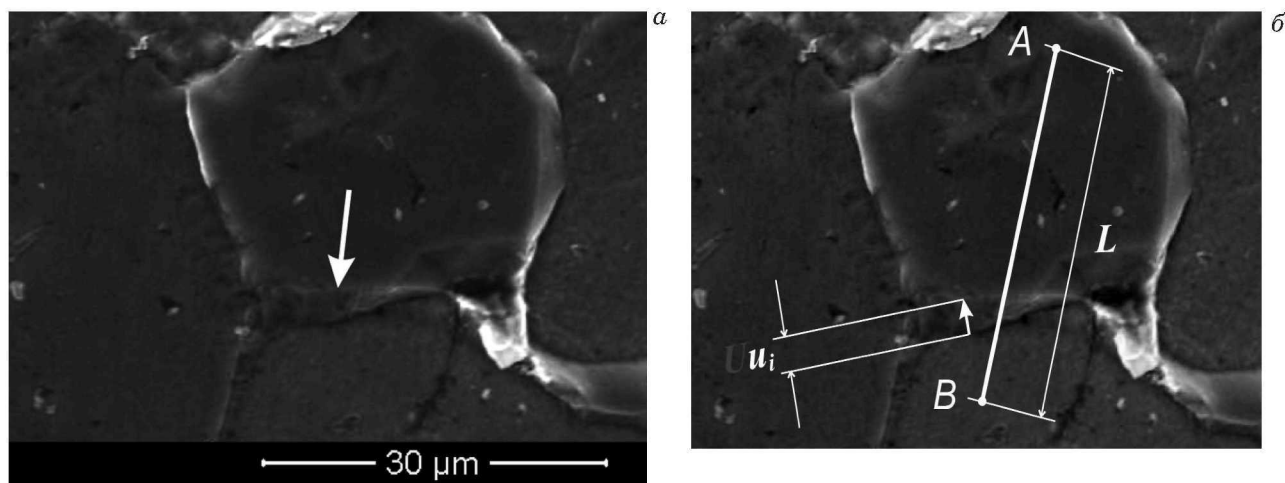


Рис. 4. Ступенчатая граница в ЗТВ ЛО армо-железа (а, показана стрелкой) и методический пример определения компоненты u_i вектора смещения P_i (б); AB — фрагмент секущей длины L

Fig. 4. Stepped boundary in the HAZ of Armco iron (a, shown by an arrow) and a methodological example of determining the component u_i of the displacement vector P_i (b); AB — fragment of secant length L

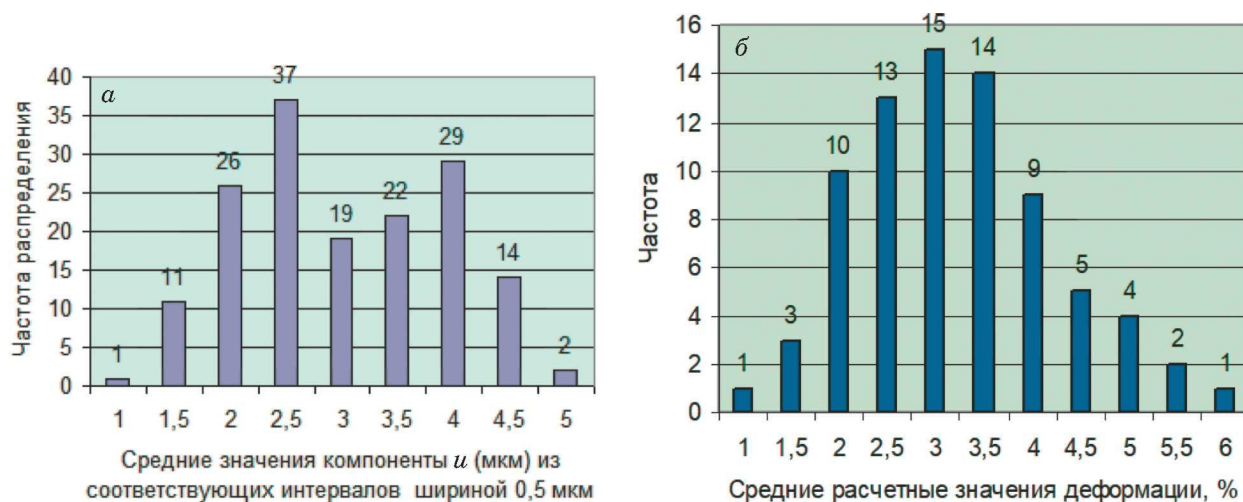


Рис. 5. Статистические данные экспериментальных измерений компоненты u_i вектора деформации P (а) и полученных по ним расчетных значений относительной деформации ϵ_{ZGP} (б)

Fig. 5. Statistical data of experimental measurements of the component u_i of the strain vector P (a) and calculated values of the relative strain (ϵ_{GSP}) obtained on their base (b)

$u = v = w$. Тогда $|P| = u\sqrt{3}$ и максимальное среднестатистическое значение вектора смещения для зернограничных ступенек следующее: $P_{\max} = u_{\max} \cdot 1,732 = 2,6 \cdot 1,732 = 4,33$ мкм. Оно почти совпадает с максимальным значением компоненты u для зон аккомодации: $|P| \approx u_{\max} = 4,5$ мкм. Это говорит о том, что оценка деформации ϵ_{ZGP} по совокупности «чистого» и аккомодационного проскальзывания исходя из максимальных значений компоненты u физически оправдана.

По измеренным значениям u_i находили величину ϵ_{ZGP} для каждой секущей в соответствии с выражением (1). Разброс полученных значений ϵ_{ZGP} составил 1,2 – 5,9 %.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований, измерений и расчетов, выполненных в соответствии с предложенной методикой, показывают, что общая пластическая деформация $\epsilon_{\text{общ}}$ в зоне термического влияния лазерной обработки армо-железа проходит по механизму ЗГП и не превышает 5 – 6 %. Полученный результат не является неожиданным, поскольку в этой зоне не было обнаружено структурных признаков высокой или средней степени деформации: изменения формы (например, вытягивания в направлении деформации) или измельчения (при рекристаллизации) зерен. Процесс измельчения структурных элементов при импульсной ЛО интенсивно происходит в зоне лазерной закалки (см. рис. 2, зона 2). Это следствие практически одновременного действия таких факторов, как фазовые превращения, фазовый наклеп и тер-

мические напряжения, вклад которых в общую пластическую деформацию $\epsilon_{\text{общ}}$ в зоне лазерной закалки, по-видимому, можно определить только теоретически.

Благодарности

Исследование выполнено в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00590, <https://rscf.ru/project/22-19-00590>.

ЛИТЕРАТУРА

- Ежов А. А., Герасимова Л. П. Разрушение металлов. — М.: Наука, 2004. — 400 с.
- Sergueeva A. V., Mara N. A., Mukherjee A. K. Grain boundary sliding in nanomaterials at elevated temperatures / Journal of Materials Science. 2007. Vol. 42. P 1433 – 1438. DOI: 10.1007/s10853-006-0697-0
- Ballo P., Kiousis N., Lu G. Grain boundary sliding and migration: Effect of temperature and vacancies / Physical Review B. 2001. Vol. 64. N 024104. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.024104
- Islamgaliev R. K., Valiev R. Z. Non-equilibrium grain boundaries in ultrafine-grained materials processed by severe plastic deformation / Materials Science Forum. 1999. Vol. 294 – 296. P 361 – 364. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.294-296.361
- Jerusalem A. Finite Element Model of Grain Boundary Sliding for Nanostructured Metals. — Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2004. — 76 p.
- Yamakov V., Wolf D., Phillpot S. R., Mukherjee A. K., Gleiter H. Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation / Nature Materials. 2002. N 1. P 45 – 48. DOI: 10.1038/nmat700
- Ballo P., Slugeh V. Atomic simulation of grain-boundary sliding and migration in copper / Physical Review B. 2001. Vol. 64. N 012107. DOI: 10.1103/PHYSREVB.65.012107
- Cai W., Nix W. D. Imperfections in crystalline solids. — Cambridge: Cambridge University Press, 2016. — 532 p.
- Hull D., Bacon D. J. Introduction in dislocations. — Oxford: Oxford University Press, 2011. — 272 p.

10. **Swygenhoven H. V.** Grain Boundaries and Dislocations / Science. 2002. Vol. 296. P. 66 – 67. DOI: 10.1126/SCIENCE.1071040
11. **Langdon T. G.** Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades / Journal of Materials Science. 2006. Vol. 41. P. 597 – 609. DOI: 10.1007/s10853-006-6476-0
12. **Brover A. V., Brover G. I., Moysova O. B.** The role of local plastic deformation in the formation of structure and properties of materials under extreme heating / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 680. N 012019. DOI: 10.1088/1757-899X/680/1/012019
13. **Степанов В. А., Хмелевская В. С.** Радиационно-индуцированная пластическая деформация и «эффект дальнего действия» / Журнал технической физики. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 52 – 56.
14. **Кудряков О. В., Варавка В. Н.** Феноменология мартенситного превращения и структуры стали. — Ростов-на-Дону: Издательский центр ДГТУ, 2004. — 200 с.
15. **Brover A. V., Brover G. I., Topolskaya I. A.** Wear resistance structural aspects of materials after laser processing / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 969. N 012008. DOI: 10.1088/1757-899X/969/1/012008
16. **Козаков А. Т., Яреско С. И., Сидашов А. В.** Модификация и анализ поверхности сталей и сплавов. — Ростов-на-Дону: Изд-во ФГБОУ ВПО РГУПС, 2015. — 378 с.
17. **Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И.** Технологические процессы лазерной обработки: учеб. пособие для вузов / Под ред. А. Г. Григорьянца. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. — 664 с.
18. **Ashby M. F., Jones D. H.** Engineering materials 1: An Introduction to Properties Applications and Design. — London: Elsevier (Batterworth-Heinemann), 2006. P. 102 – 136.
19. **Varavka V. N., Kudryakov O. V., Morozkin I. S.** Mechanisms of plastic deformation during laser heat treatment of ARMCO pure iron / Materials Science Forum. 2022. Vol. 1052. P. 74 – 79. DOI: 10.4028/p-sin6n9
5. **Jerusalem A.** Finite Element Model of Grain Boundary Sliding for Nanostructured Metals. — Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 2004. — 76 p.
6. **Yamakov V., Wolf D., Phillpot S. R., Mukherjee A. K., Gleiter H.** Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation / Nature Materials. 2002. N 1. P. 45 – 48. DOI: 10.1038/nmat700
7. **Ballo P., Slugeh V.** Atomic simulation of grain-boundary sliding and migration in copper / Physical Review B. 2001. Vol. 64. N 012107. DOI: 10.1103/PHYSREVB.65.012107
8. **Cai W., Nix W. D.** Imperfections in crystalline solids. — Cambridge: Cambridge University Press, 2016. — 532 p.
9. **Hull D., Bacon D. J.** Introduction in dislocations. — Oxford: Oxford University Press, 2011. — 272 p.
10. **Swygenhoven H. V.** Grain Boundaries and Dislocations / Science. 2002. Vol. 296. P. 66 – 67. DOI: 10.1126/SCIENCE.1071040
11. **Langdon T. G.** Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades / Journal of Materials Science. 2006. Vol. 41. P. 597 – 609. DOI: 10.1007/s10853-006-6476-0
12. **Brover A. V., Brover G. I., Moysova O. B.** The role of local plastic deformation in the formation of structure and properties of materials under extreme heating / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 680. N 012019. DOI: 10.1088/1757-899X/680/1/012019
13. **Stepanov V. A., Khmelevskaya V. S.** Radiation-induced plastic deformation and the “long-range effect” / Zh. Tekhn. Fiz. 2011. Vol. 81. Issue 9. P. 52 – 56 [in Russian].
14. **Kudryakov O. V., Varavka V. N.** Phenomenology of martensitic transformation and steel structure. — Rostov-na-Donu: Izd. tsentr DGTU, 2004. — 200 p. [in Russian].
15. **Brover A. V., Brover G. I., Topolskaya I. A.** Wear resistance structural aspects of materials after laser processing / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 969. N 012008. DOI: 10.1088/1757-899X/969/1/012008
16. **Kozakov A. T., Yaresko S. I., Sidashov A. V.** Surface modification and analysis of steels and alloys. — Russia, Rostov-on-Don: Izd. FGPOU VPO RGUPS, 2015. — 378 p. [in Russian].
17. **Grigiryants A. G., Shiganov I. N., Misyurov A. I.** Technological processes of laser processing. — Moscow: Izd. MGTU im. N. É. Bauman, 2006. — 664 p. [in Russian].
18. **Ashby M. F., Jones D. H.** Engineering materials 1: An Introduction to Properties Applications and Design. — London: Elsevier (Batterworth-Heinemann), 2006. P. 102 – 136.
19. **Varavka V. N., Kudryakov O. V., Morozkin I. S.** Mechanisms of plastic deformation during laser heat treatment of ARMCO pure iron / Materials Science Forum. 2022. Vol. 1052. P. 74 – 79. DOI: 10.4028/p-sin6n9

REFERENCES

1. **Ezhov A. A., Gerasimova L. P.** Destruction of metals. — Moscow: Nauka, 2004. — 400 p. [in Russian].
2. **Sergueeva A. V., Mara N. A., Mukherjee A. K.** Grain boundary sliding in nanomaterials at elevated temperatures / Journal of Materials Science. 2007. Vol. 42. P. 1433 – 1438. DOI: 10.1007/s10853-006-0697-0
3. **Ballo P., Kioussis N., Lu G.** Grain boundary sliding and migration: Effect of temperature and vacancies / Physical Review B. 2001. Vol. 64. N 024104. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.024104
4. **Islamgaliev R. K., Valiev R. Z.** Non-equilibrium grain boundaries in ultrafine-grained materials processed by severe plastic deformation / Materials Science Forum. 1999. Vol. 294 – 296. P. 361 – 364. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.294-296.361

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-10-73-82>

ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ИХ РАСТЯЖЕНИИ

© Олег Евгеньевич Корольков*, Михаил Андреевич Пахомов, Владимир Владимирович Столяров

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4;
*e-mail: korolkov_oleg@vk.com

*Статья поступила 11 марта 2022 г. Поступила после доработки 29 апреля 2022 г.
Принята к публикации 26 мая 2022 г.*

Электропластический эффект (ЭПЭ) — явление, при котором наблюдается снижение сопротивления металла деформации, а также улучшение его пластичности под влиянием электрического тока достаточно высокой плотности [1]. Цель работы — сравнение деформационного поведения однофазного технического чистого титана Grade 4 и двухфазного титанового сплава VT6 при растяжении с введением импульсного тока и внешним нагревом. Ток различной скважности и плотности подвели к захватам разрывной машины от импульсного генератора. Для оценки относительного вклада электропластического эффекта при пропускании тока в снижение напряжений течения на материалы воздействовали также тепловым источником. Микроструктуру образцов в головке образца и вблизи области разрушения в продольном сечении исследовали методом оптической микроскопии. Электропластический эффект в исследованных материалах проявлялся на кривой растяжения в виде отдельных скачков напряжения течения вниз при токе высокой скважности и в снижении напряжения течения и деформационного упрочнения, увеличении пластичности при импульсном токе низкой скважности. Установлено, что при растяжении образца с воздействием тока происходит большее снижение напряжений течения, чем при внешнем нагреве, при одинаковой температуре в обоих материалах. Это подтверждает атермическую природу влияния импульсного тока. Критическая плотность импульсного тока высокой скважности ($q = 5000$), при которой проявляется электропластический эффект, для сплава VT6 в два раза ниже, чем для Grade 4. При одинаковых режимах импульсного тока напряжения течения для VT6 снижаются больше, чем для Grade 4. Импульсный ток высокой скважности в сплаве VT6 вызывал аномальный эффект упрочнения, физическая природа которого нуждается в дополнительном исследовании. Используемые режимы импульсного тока не привели к заметным при оптическом увеличении структурным изменениям растягиваемых образцов, кроме исчезновения двойников и выделения частиц примесей в Grade 4, а также сфероидизации зерен в VT6.

Ключевые слова: электропластический эффект; импульсный ток; растяжение; титан; микроструктура.

THE ELECTROPLASTIC EFFECT IN TITANIUM ALLOYS UNDER TENSION

© Oleg E. Korolkov*, Mikhail A. Pakhomov, Vladimir V. Stolyarov

A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonievsky per., Moscow, 101990, Russia; *e-mail: korolkov_oleg@vk.com

Received March 11, 2022. Revised April 29, 2022. Accepted May 26, 2022.

The electroplastic effect (EPE) is a phenomenon which consists in a decrease in the strain resistance and enhancing of the plasticity of metals under the effect of the electric current of a sufficiently high density [1]. The goal of the study is to compare the deformation behavior of single-phase commercially pure titanium Grade 4 and two-phase VT6 alloy under tension and external heating with introduction of a pulsed current. Current of various pulse ratio and density was supplied to the grips of the tensile testing machine from a pulse generator. To estimate the relative contribution of the electroplastic effect during passage of current to the reduction of flow stresses, the materials were also exposed to external heating. The microstructure of the samples in the sample head and in the vicinity of the fracture region in the longitudinal section was studied using optical microscopy. The electroplastic effect in the studied materials is manifested on the tensile curve through individual jumps in the downward flow stress at a high pulse ratio, whereas at a low current pulse ratio a decrease in the flow stress and strain hardening and increase in the plasticity are observed. It is shown that tension of the sample under the effect of current results in a greater decrease in the flow stresses than that observed under external heating at the same temperature

for both materials. This confirms the athermal nature of the pulsed current effect. The critical density of the high pulse ratio current ($q = 5000$) capable of providing manifestation of the electroplastic effect is two times lower for a VT6 alloy than for pure titanium Grade 4. Under the same pulsed current modes, the flow stresses for VT6 decrease more than for Grade 4. Pulsed current of high pulse ratio caused an anomalous hardening effect in a VT6 alloy, but the physical nature of this effect requires an additional study. The pulsed current modes used in the study did not lead to any structural changes noticeable under optical magnification in the samples under tension, except for the disappearance of twins and separation of the impurity particles in Grade 4 and spheroidization of grains in VT6.

Keywords: electroplastic effect; pulsed current; tension; titanium; microstructure.

Введение

Существование ЭПЭ впервые было установлено при деформации растяжением монокристаллов цинка в ускорителе частиц [1]. В работе [2] рассмотрены вопросы теплового разупрочнения и подробно разобраны механизмы, лежащие в основе ЭПЭ. Отмечены такие эффекты, как сила электронного увлечения и электронный ветер, динамический пинч-эффект, механическое напряжение около поверхности раздела и динамическое температурное поле. В работе [3] показано, что пондеромоторный пинч-эффект, возникающий от сжатия образцов собственным магнитным полем, вызывает виброакустические колебания в цилиндрических образцах титанового сплава ВТ6. Авторы [4] использовали различные режимы импульсного тока при растяжении дуплексной нержавеющей стали. В зависимости от выбранных режимов наблюдались как отдельные скачки напряжения течения, так и общее снижение напряжения течения на 25 – 30 %.

В настоящее время существуют три основные теории, объясняющие действие ЭПЭ: электронно-дислокационное взаимодействие, локальный нагрев на структурных неоднородностях и магнитопластичность [5]. Электронно-дислокационное взаимодействие и магнитопластичность подробно рассмотрены в работах [1, 2]. Исследуя локальный нагрев на границах зерен в латуни 70/30, авторы [6] отмечали, что материал с меньшим размером зерна (большей протяженностью границ зерен) сильнее разогревается за счет Джоулева эффекта, что способствует снижению напряжения течения в процессе деформации с током. Авторами работы [7] разработаны математические модели на основе плотности дислокаций, хорошо предсказывающие результаты экспериментов с постоянным и импульсным током.

В ряде работ ЭПЭ подвергается сомнению. В [8] показано, что импульсный ток высокой плотности позволяет избежать появления трещин, уменьшить напряжение течения и улучшить деформируемость при изгибе титанового сплава Ti–6Al–4V, что авторы связывают в основном с Джоулевым нагревом. Авторы [9] отмечают отсутствие ЭПЭ при высоких скоростях деформации, предполагая, что существует некоторая конечная скорость движения дислокаций.

Возможность практического применения ЭПЭ в разных материалах рассмотрена в работе [1]. Большинство авторов сходится на том, что, используя технологию электропластической деформации, можно при достаточно низких температурах деформировать металлические материалы. Нагрузка при этом снижается до 30 %, микродефекты залечиваются, пружинение уменьшается [8].

Особый интерес представляет ЭПЭ при деформации титана и сплавов на его основе. Благодаря отличному комплексу физико-механических свойств эти материалы широко применяют в аэрокосмической, химической промышленности, приборостроении, а также для производства медицинских имплантатов. Особенность деформации титана и его сплавов заключается в необходимости нагрева заготовок перед формоизменением. Однако нагрев выше 350 °С сопровождается образованием окислов на поверхности полуфабриката, ростом зерен и образованием альфированного слоя. Пластическая деформация заготовок без использования высокой температуры часто сопровождается трещинообразованием и высоким пружинением. Введение дополнительных технологических операций, связанных с рекристаллизационным отжигом, удалением окисной пленки и альфированного слоя, усложняет производство титановых полуфабрикатов. Деформация с использованием ЭПЭ при более низких температурах могла бы значительно улучшить технологичность производства изделий из титана и его сплавов.

Электропластический эффект в чистом титане описан авторами [10], которые анализировали величину критической плотности тока, при которой проявляется этот эффект. Отдельное внимание уделено скачкам в упругой области кривой растяжения, которые авторы объясняли тепловым расширением ввиду отсутствия движения дислокаций. Следует отметить, что это одна из немногочисленных работ по изучению отдельных импульсов тока в титане. Изучению ЭПЭ в сплаве Ti–6Al–4V уделено внимание в работе [11], в которой рассмотрено влияние импульсного тока на структуру сплава. В исследовании использовали режимы тока с различной скважностью, плотностью и скоростью деформации. Установле-

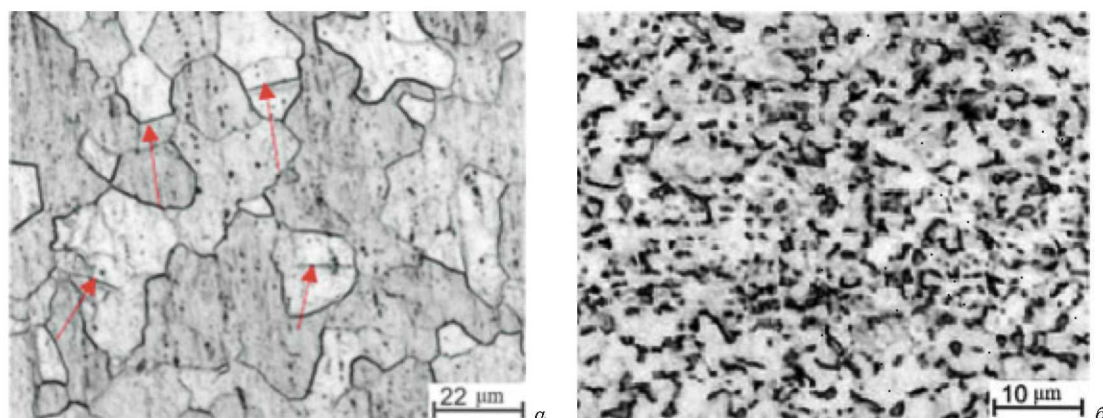


Рис. 1. Микроструктура титана: *a* — Grade 4; *б* — VT6

Fig. 1. Titanium microstructure: *a* — Grade 4; *b* — VT6

но, что импульсный ток способствует растворению β -фазы и динамической рекристаллизации α -фазы. Показано, что напряжения течения во всех случаях снижаются, тогда как удлинение ведет себя неоднозначно — уменьшается при плотности тока менее 8,1 А/мм², а при больших плотностях увеличивается почти в два раза. Конкретные выводы о влиянии скважности в работе не приведены. В работе [12] рассмотрены особенности растяжения никелида титана с импульсным током. Показаны скачки напряжения течения вверх, которые объясняются обратимым фазовым превращением, происходящим в результате действия тока.

Цель данного исследования — сравнение деформационного поведения и микроструктуры однофазного технически чистого титана Grade 4 и двухфазного сплава VT6 при их растяжении с введением импульсного тока разной скважности, а также при растяжении с внешним нагревом.

Материалы и методы исследований

Исследования проводили на технически чистом титане Grade 4 (ASTM F67-06) в виде прутка Ø6 мм и двухфазном титановом сплаве VT6 (ГОСТ 22178–76) в форме пластин толщиной 2 мм. Химический состав материалов представлен в табл. 1. Оба материала находились в отожженном при температурах соответственно 650 и 700 °С состояниях.

На рис. 1 показаны исходные микроструктуры Grade 4 и VT6. Зерна Grade 4 имеют равноос-

ную форму и средний размер 20 мкм (рис. 1, *a*). Внутри зерен заметны частицы оксидов и интерметаллидов элементов, входящих в состав материала. Отмечается наличие тонких двойников (показаны стрелками). Структура сплава VT6 состоит из матричных α -зерен размером 2–5 мкм и зернограничной β -фазы (не более 15 %).

Цилиндрические и плоские образцы для растяжения изготавливали соответственно точением и электроискровой обработкой. Форма и размеры образцов для растяжения показаны на рис. 2.

Растяжение выполняли на горизонтальной разрывной машине ИР-5081/20. Начальные скорости испытания составляли 1,3 и 0,9 мм/мин для Grade 4 и VT6 соответственно. К зажимам разрывной машины от генератора подводился импульсный ток, скважность которого $q = 1/\nu\tau = T/\tau = 10, 5000, 10000$ и 20000 , где ν , T и τ — частота, период и длительность импульса соответственно. Скважность изменяли за счет вариации частоты и длительности импульса.

Режимы тока для разных материалов варьировали по длительности импульса ($\tau = 100–1000$ мкс) и амплитудной плотности ($j = 10–860$ А/мм²) таким образом, чтобы температура образца не превышала 300 °С. Захваты образцов изолировали от машины проставками из стеклотекстолита. Температуру образца контролировали прибором Digital Thermometers UT320 Series и хромель-алюмелевой термопарой в центре образца с точностью ± 2 °С, амплитудную плотность тока — с помощью осциллографа АКИМ-

Таблица 1. Химический состав Grade 4 и VT6, % масс.

Table 1. Chemical composition Grade 4 and VT6, wt.%

Материал	N	C	H	Fe	O	V	Al	Zr	Si	Ti
Grade 4	0,05	0,08	0,015	0,5	0,4					Остальное
VT6	0,05	0,1	0,015	0,6	0,2	4,2	5,9	0,3	0,1	Остальное

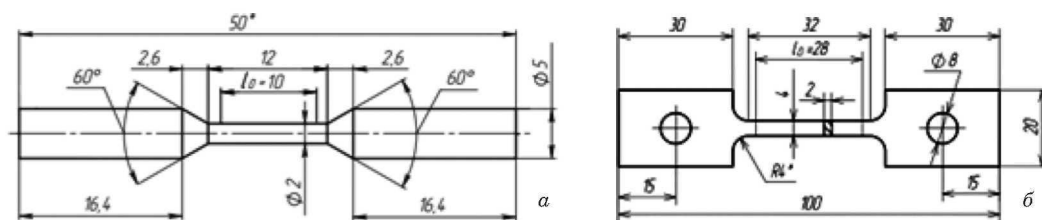


Рис. 2. Форма и размеры образцов: *a* — цилиндрические (Grade 4); *b* — плоские (BT6)

Fig. 2. Shape and dimensions of samples: *a* — cylindrical (Grade 4); *b* — flat (VT6)

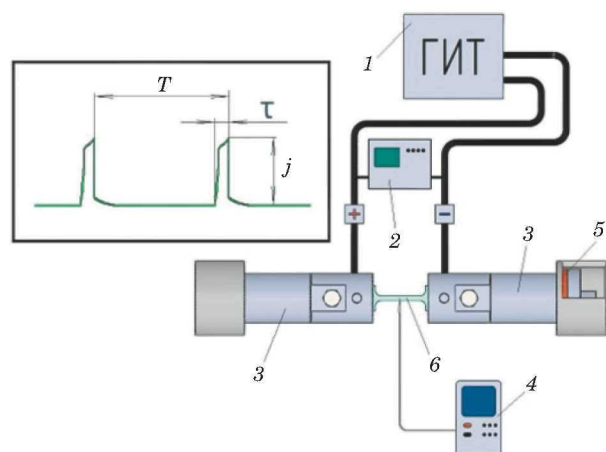


Рис. 3. Схема испытательной установки (1 — генератор импульсного тока; 2 — осциллограф; 3 — захваты; 4 — термопара; 5 — изоляция; 6 — образец) и осциллограмма импульсного тока

Fig. 3. Scheme of the test setup: 1 — pulse current generator; 2 — oscilloscope; 3 — clamps; 4 — thermocouple; 5 — insulation; 6 — sample. In the insert is an oscillogram of the pulsed current

4131/2. Ток вводился в образец до начала растяжения, которое начиналось после стабилизации температуры. Для нагрева образца воздухом использовали технический фен MAKITA HG6530VK. Схема испытательного стенда показана на рис. 3.

Микроструктуру образцов в головке образца (недеформированной зоне) и вблизи области разрушения (деформируемой зоне) в продольном сечении исследовали методом оптической микроскопии (Olympus Vx-51). Образцы предварительно подготавливали механической шлифовкой и полировкой, затем электрополировкой при напряжении 35 – 50 В в растворе хлорной и уксусной ледяной кислот в соотношении 1:4 и химическим травлением в растворе плавиковой и азотной кислот в воде в соотношении 1:2:47.

Результаты испытаний

Поскольку деформационное поведение материала зависит не только от его природы, но и от интенсивности вводимого импульсного тока, то

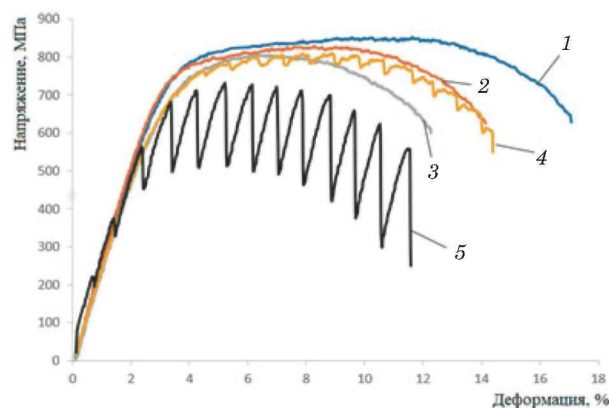


Рис. 4. Кривые растяжения титана Grade 4 при высокой скажности тока: 1 — без тока; 2 — 220 А/мм², 250 мкс; 3 — 220 А/мм², 500 мкс; 4 — 220 А/мм², 1000 мкс; 5 — 860 А/мм², 1000 мкс

Fig. 4. Tensile curves of Grade 4 titanium at high current pulse ratio: 1 — without current; 2 — 220 A/mm², 250 μsec; 3 — 220 A/mm², 500 μsec; 4 — 220 A/mm², 1000 μsec; 5 — 860 A/mm², 1000 μsec

отдельно рассмотрим результаты, полученные при высокой ($q = 5000 - 20000$) и низкой ($q = 10$) скажности тока для обоих материалов. Режимы отличались и температурой деформации, которую повышали от комнатной до 300 °С при снижении скажности.

Титан марки Grade 4. На рис. 4 показаны кривые растяжения Grade 4 без тока (кривая 1), а также при воздействиях импульсов тока высокой скажности (кривые 2 – 5).

Наиболее ярким проявлением ЭПЭ при выбранной моде тока является возникновение на кривой деформации скачков напряжения вниз в упругой и пластической зонах, каждый из которых соответствует отдельному импульсу тока. Отметим, что амплитуда скачков напряжения в упругой области всегда меньше, чем в пластической. При растяжении без тока (кривая 1) и с минимальной плотностью 220 А/мм² и длительностью импульсов 250, 500 мкс скачки отсутствуют (кривые 2, 3). С увеличением плотности тока и длительности импульса появляются скачки, амплитуда которых повышается от десятков до сотен МПа (кривые 4 и 5). Можно считать, что

критическая плотность тока для появления скачков напряжения при скважности $q = 5000$ (длительности 1000 мкс) составляет 220 А/мм². Видно, что профиль скачка несимметричен и состоит из стадий быстрого спада (~0,2 с) и медленного повышения (~4,5 с) напряжения, обусловленных разной скоростью нагрева и охлаждения образца. Очевидно, что длительность импульса тока на три порядка ниже времени воспроизведения скачка. Уровень восстановленного напряжения зависит от стадии деформации и может быть выше, ниже или равным исходному напряжению.

Другим проявлением ЭПЭ является изменение формы кривой растяжения и уменьшение напряжений течения в целом по сравнению с растяжением без тока. Кривые растяжения с током характеризуются снижением деформационного упрочнения, равномерного (общего) удлинения и увеличением деформации в шейке, возрастающей при повышении плотности тока и снижении скважности.

Уменьшение скважности импульсного тока на несколько порядков позволило выявить дополнительные особенности деформационного поведения Grade 4 (рис. 5). Наблюдается большее снижение напряжений течения (100 – 380 МПа) при меньшей плотности тока (20 – 60 А/мм²) по сравнению с током высокой скважности (кривые 6 и 9), при этом длительность импульса в интервале 100 – 1000 мкс практически не влияет на деформационное поведение (кривые 6 и 7). Тепловой нагрев феном до температуры 110 °С способствовал снижению напряжения течения, которое оказалось в несколько раз меньше, чем при нагреве с током (кривые 9, 10). Относительный вклад теплового и электропластического эффекта также показан на рис. 5.

Механические свойства и режимы испытаний титана Grade 4 представлены в табл. 2.

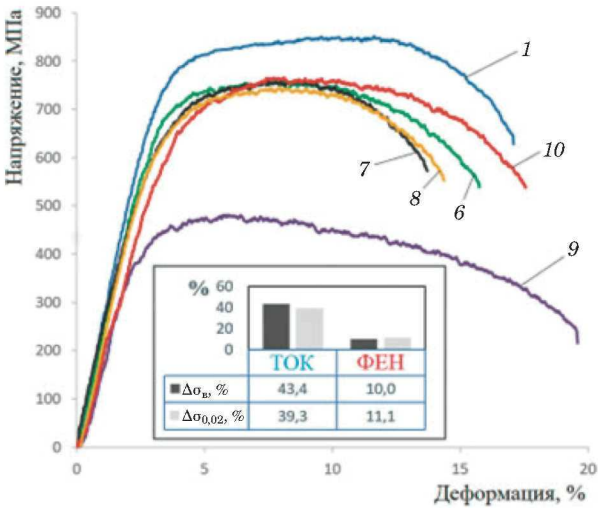


Рис. 5. Кривые растяжения титана Grade 4 при низкой скважности тока: 1 — без тока; 6 — 20 А/мм², 1000 мкс; 7 — 20 А/мм², 100 мкс; 8 — 30 А/мм², 100 мкс; 9 — 60 А/мм², 100 мкс; 10 — фен; в рамке — относительные снижения пределов прочности и текучести для теплового и токового воздействий при 110 °С

Fig. 5. Titanium tensile curves of Grade 4 at low current pulse ratio: 1 — without current; 6 — 20 А/мм², 1000 μsec; 7 — 20 А/мм², 100 μsec; 8 — 30 А/мм², 100 μsec; 9 — 60 А/мм², 100 μsec; 10 — fan; Inset: relative reduction in the tensile strength and yield stress for thermal and current exposure at 110°C

Сплав ВТ6. На рис. 6 показаны кривые растяжения сплава ВТ6 без тока (кривая 1) и с введением импульсного тока высокой скважности (кривые 2 – 5). В отличие от Grade 4, введение тока в сплав ВТ6 повышает предел прочности на 25 – 70 МПа. Ток практически не влияет на относительное удлинение, но способствует появлению в пластической и упругой зонах кривой растяжения скачков напряжения вниз амплитудой до 30 и 4 МПа соответственно. Амплитуда скачков становится больше с увеличением плотности

Таблица 2. Механические свойства и режимы тока для Grade 4

Table 2. The mechanical properties and current modes (Grade 4)

Номер образца	Воздействие	q	j , А/мм ²	τ , мкс	T , °С	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Примечание
1	Без тока	—	—	—	25	850	610	15	Нет скачков
2	Импульсный ток	20 000	220	250		820	610	12	
3		10 000	220	500		800	560	10	
4		5 000	220	1000		810	560	12	Есть скачки
5			860	1000	58	730	360	11	
6		10	20	1000	34	760	580	14	Нет скачков
7			20	100	25	760	500	12	
8			30	100	30	745	510	13	
9			60	100	110	480	370	19	
10	Фен	—	—	—	110	765	540	16	

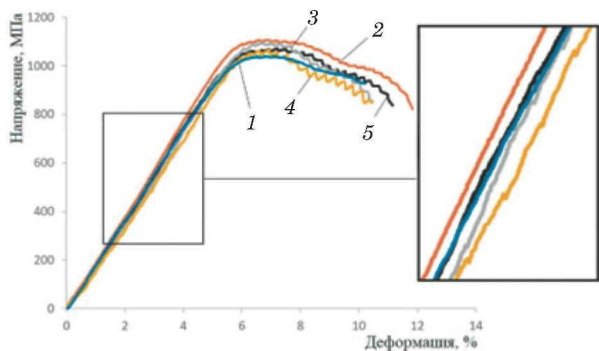


Рис. 6. Кривые растяжения сплава ВТ6 при высокой скважности тока: 1 — без тока; 2 — 220 А/мм², 250 мкс; 3 — 220 А/мм², 500 мкс; 4 — 220 А/мм², 1000 мкс; 5 — 120 А/мм², 1000 мкс; справа — скачки напряжения в упругой области

Fig. 6. Tensile curves of a VT6 alloy at high current pulse ratio: 1 — without current; 2 — 220 A/mm², 250 μsec; 3 — 220 A/mm², 500 μsec; 4 — 220 A/mm², 1000 μsec; 5 — 120 A/mm², 1000 μsec. Insert: stress jumps in the elastic region

и длительности импульса. При скважности $q = 5000$ критическая плотность тока, при которой появляются первые скачки напряжения, составляет $j_{кр} = 120 \text{ А/мм}^2$, что почти в два раза меньше, чем для Grade 4.

На рис. 7 представлены кривые растяжения без тока (кривая 1), с током низкой скважности (кривые 6 – 9) и при нагреве феном (кривые 10, 11). По сравнению со сплавом Grade 4 наблюдаются более высокие напряжения течения, низкое относительное удлинение, практически отсутствует стадия равномерной деформации, а вся деформация сосредоточена в шейке. Повышение плотности до 30 А/мм² (кривые 6, 7, 9) или длительности импульса от 100 до 500 мкс (кривые 7 и 8) эффективно способствует снижению напряжений течения. Снижение напряжений течения

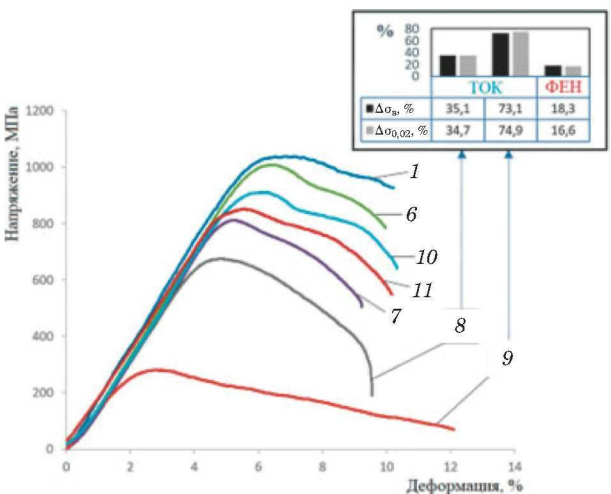


Рис. 7. Кривые растяжения сплава ВТ6 при низкой скважности тока: 1 — без тока; 6 — 10 А/мм², 100 мкс; 7 — 20 А/мм², 100 мкс; 8 — 20 А/мм², 500 мкс; 9 — 30 А/мм², 100 мкс; 10, 11 — фен; в рамке — относительное снижение пределов прочности и текучести при электропластическом и тепловом (в 300 °С) воздействиях

Fig. 7. Tensile curves of a VT6 alloy at low current pulse ratio: 1 — without current; 6 — 10 A/mm², 100 μsec; 7 — 20 A/mm², 100 μsec; 8 — 20 A/mm², 500 μsec; 9 — 30 A/mm², 100 μsec; 10, 11 — fan. Insert: relative decrease in the tensile strength and yield stress under electroplastic and thermal exposure at 300 °C

при одних и тех же температурах 230 и 300 °С при введении тока (кривые 7, 9) выше, чем при нагреве феном (кривые 10, 11). Относительное снижение пределов прочности и текучести при воздействии нагрева до 300 °С и тока также показано на рис. 7.

Механические свойства и режимы испытаний титанового сплава ВТ6 приведены в табл. 3.

Микроструктура исследуемых материалов. На рис. 8 показаны микроструктуры образцов

Таблица 3. Механические свойства сплава ВТ6

Table 3. The mechanical properties of a VT6 alloy

Номер образца	Воздействие	q	j , А/мм²	τ , мкс	T , °С	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	Примечание
1	Без тока	—	—	—	25	1040	995	7	Нет скачков
2	Импульсный ток	20 000	220	250	35	1110	1070	9	Есть скачки
3		10 000	220	500	50	1100	1065	8	
4		5 000	220	1000	70	1065	1025	7	
5			120	1000	33	1070	1000	8	
6		10	10	100	60	1010	1000	7	
7	Фен		20	100	230	810	800	7	Нет скачков
8			20	500	300	675	650	9	
9			30	100	300	280	250	12	
10		—	—	—	230	910	865	5	
11		—	—	—	300	850	830	5	

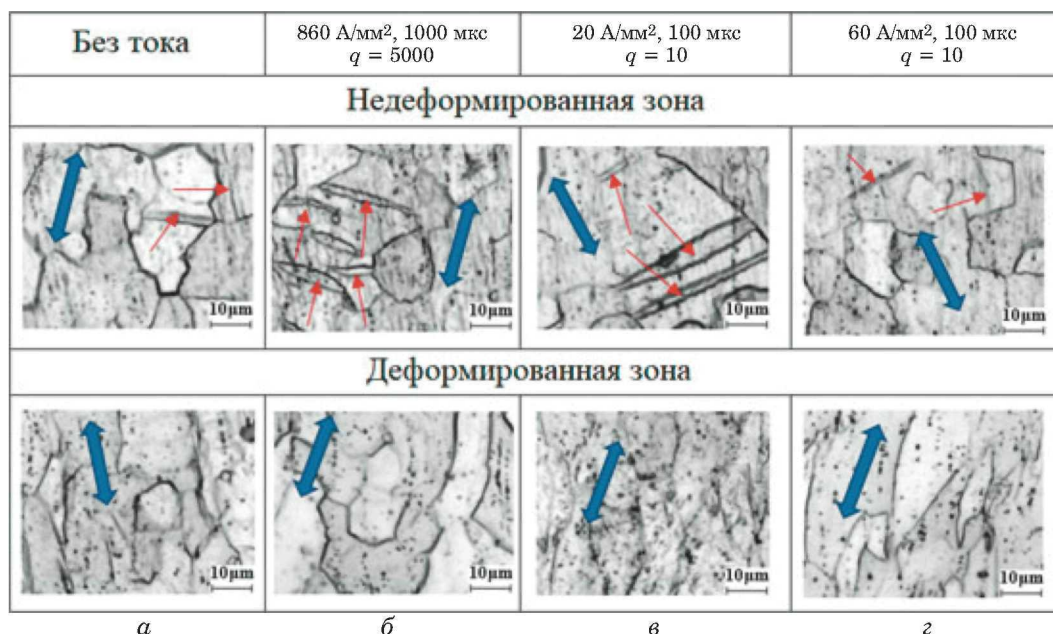


Рис. 8. Микроструктура Grade 4 после растяжения с током высокой (*a*, *б*) и низкой (*в*, *г*) скважности; толстыми и тонкими стрелками показаны направление растяжения и двойники деформации

Fig. 8. The microstructure of Grade 4 upon tensile at high (*a*, *b*) and low (*c*, *d*) pulse ratio. Bold and thin arrows show the direction of tension and deformation twins, respectively

Grade 4, испытанных без тока и с током в деформированной и недеформированной зонах. Исходная структура в недеформированной зоне, описанная ранее, не изменяется при введении тока высокой скважности (рис. 8, *a*, *б*), однако укрупняется при токе низкой скважности (рис. 8, *в*, *г*). В деформируемой зоне оба вида тока способствуют исчезновению двойников, удлинению зерен в направлении растяжения на 40 – 50 % и выделению частиц примесей, особенно заметному для низкой скважности.

На рис. 9 приведены микроструктуры образцов сплава ВТ6, испытанных без тока (*a*), с различными режимами тока (*б*, *в*) и с нагревом феном (*г*). Структурных изменений образцов при растяжении в разных условиях, кроме сфероидизации и слабого роста матричных α -зерен, не обнаружено.

Обсуждение результатов

Исходная микроструктура сплава ВТ6 отличается от Grade 4 на порядок меньшим размером α -зерен и наличием зернограницной β -фазы. Используемые при растяжении режимы импульсного тока не вызвали заметных при оптическом увеличении изменений в исходной структуре деформированных и недеформированных зон, кроме исчезновения двойников и выделения частиц примесей в Grade 4 и сфероидизации зерен в ВТ6. Поскольку температура образца была относительно низкой для титана, особенно для

ВТ6 ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$), то можно считать, что структурные изменения вызваны непосредственно током, а не влиянием деформации. Так как структурные изменения минимальны, то очевидно, что значительные изменения в механическом поведении сплавов (см. рис. 4, 5, 7, 8) обусловлены атермическим действием тока, т.е. ЭПЭ. Авторы [11] обнаружили заметное повышение относительного удлинения до разрушения и растворение β -фазы с одновременной рекристаллизацией под действием тока. В проведенном исследовании подобные явления не наблюдались, поскольку условия растяжения отличались более низкими значениями плотности тока, температуры испытаний, большими скоростью деформации и скважностью тока.

В зависимости от скважности импульсного тока ЭПЭ проявляется в виде скачков напряжения, снижения напряжений или того и другого одновременно. Это происходит по нескольким причинам. В случае низкой скважности (высокая частота импульса) инерция системы образец – машина не позволяет регистрировать отдельные импульсы и на кривой деформации скачки напряжения отсутствуют (см. рис. 5, кривые 6 – 9; рис. 7, кривые 6 – 9). Другая причина — плотность тока, величина которой ниже критической (см. рис. 4, кривые 2, 3). Такая плотность тока в сплаве связана со значительным вкладом теплового эффекта, обусловленного более высоким

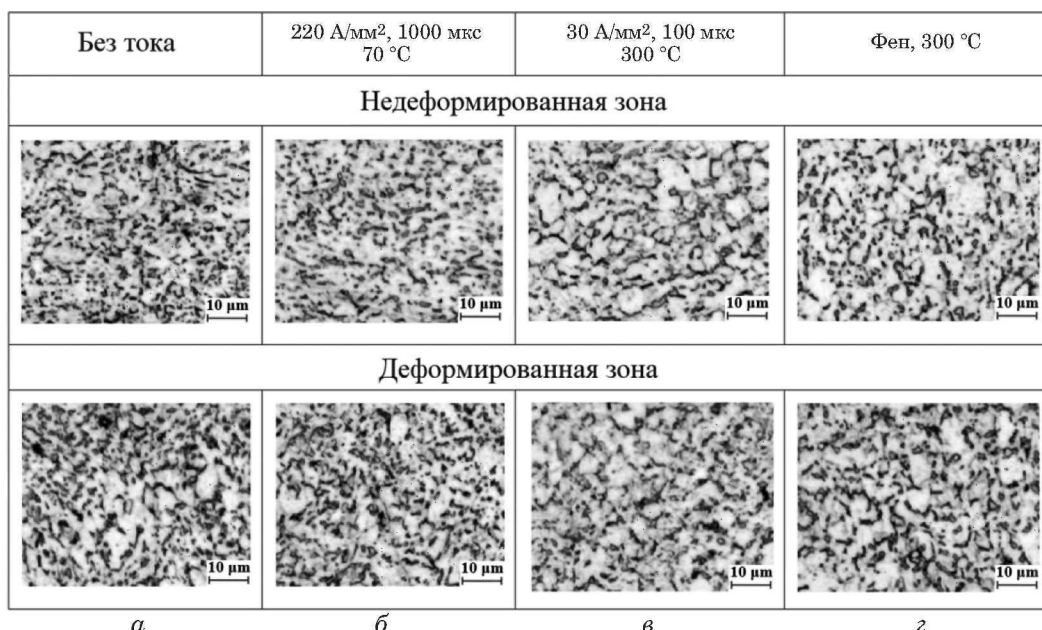


Рис. 9. Микроструктура ВТ6 после растяжения: *a* — без тока; *б* — ток высокой скважности; *в* — ток низкой скважности; *г* — нагрев феном

Fig. 9. The VT6 microstructure after tension: *a* — without current; *b* — high pulse ratio current; *c* — low pulse ratio current; *d* — heating with a fan

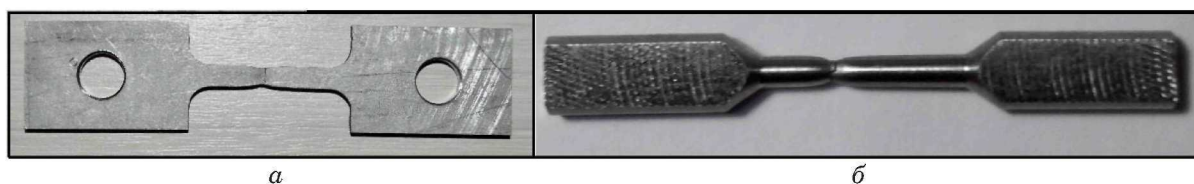


Рис. 10. Шейки на образцах сплава ВТ6 (*a*) и Grade 4 (*б*) после растяжения с импульсным током плотностью 20 А/мм², скважностью 10

Fig. 10. Necks in samples of VT6 alloy (*a*) and titanium Grade 4 (*b*) after tensile with a pulsed current with a density of 20 A/mm² and pulse ratio 10

удельным электросопротивлением и большей протяженностью границ зерен.

Импульсный ток в однофазном Grade 4 для всех режимов растяжения сопровождается уменьшением напряжений течения и прочности с повышением плотности тока и уменьшением скважности. Аналогично плотность тока влияла на прочность поликристаллического титана [10] и Ti-6Al-4V [11], что связано с повышением вводимой электрической энергии [2, 3, 5]. Снижение скважности на несколько порядков фактически означает переход от одиночных импульсов к их множеству и, соответственно, к усилению теплового эффекта тока [13]. При этом пластичность образца повышается незначительно (см. табл. 2). Низкое относительное удлинение обусловлено локализацией деформации в шейке и соответствующим повышением исходной плотности тока (рис. 10). Сильное шейкообразование в ти-

тановых сплавах связано с низким числом плоскостей скольжения в ГПУ решетке.

Другими проявлениями ЭПЭ являются снижение деформационного упрочнения [11] и отдельные скачки напряжения на кривой растяжения вниз, которые в нашем случае наблюдались при высокой скважности и плотности тока выше критической. В работе [10] отдельные скачки напряжения течения в чистом (99,97 %-ном) титане проявлялись при большей плотности тока и имели меньшую в три раза амплитуду, что объясняется разными длительностью импульса и степенью чистоты материалов. Амплитуда скачков напряжения повышается пропорционально увеличению плотности тока [11]. Отличие амплитуд скачков напряжения в упругой и пластической зонах объясняется их разной природой, а соответственно, тепловым и электропластическим эффектами тока. Подобные скачки напряжения

наблюдали и ранее [2, 10], при этом авторы выделяли скачки в упругой и пластической областях, объясняя первые чисто тепловым расширением ввиду отсутствия движения дислокаций. В пластической же области тепловой и электропластический эффекты тока суммируются. Амплитуда скачков имеет обратную зависимость от жесткости машины и, как следствие, от скорости деформации на стадии релаксации напряжения после прохождения импульса тока [14].

Более высокое относительное удлинение при растяжении с воздействием тока, чем с нагревом феном, свидетельствует о дополнительном разупрочняющем действии тока и согласуется с результатами работы [11]. Наличие структурных особенностей, разница в удельных электросопротивлениях и теплопроводности [15] приводят к отличиям в деформационном поведении сплавов.

Аномальное упрочнение сплава ВТ6 при высокой скважности может быть связано с малоцикловой ($N \geq 10$) механической и термической усталостью, а также с залечиванием микротрещин, что продемонстрировано в работе [16]. Меньшая амплитуда скачков в ВТ6 и большая скважность, при которой они появляются, по сравнению с Grade 4 объясняются упомянутыми выше структурными особенностями сплава [17, 18].

Низкая скважность тока в сплаве ВТ6 способствует более сильному снижению напряжений течения, чем в Grade 4. Это связано с дополнительным действием ЭПЭ и микронагрева на границах зерен, площадь которых у ВТ6 больше [6]. Повышение плотности тока и длительности импульса приводит сначала к слабому, а потом резкому снижению напряжений течения, являющемуся следствием их типичной температурной зависимости [15].

Вклад Джоулева тепла в снижение прочностных характеристик обоих сплавов оказался меньше вклада ЭПЭ при одинаковой температуре. Этот факт свидетельствует о наличии существенного атермического действия тока и подтверждает нетепловую природу ЭПЭ.

Следует отметить, что в ряде работ авторы ставят проявление ЭПЭ под сомнение или даже отрицают его. Так, в [19] авторы объясняют влияние тока в Grade 2 при растяжении рассеиванием дислокаций на фонах и электронах, которые сопровождают объемные тепловые потоки от Джоулева тепла. Авторы [8] исследовали ЭПЭ при изгибе образца из сплава Ti-6Al-4V при температуре около 620 °С и скважности тока порядка 139 и сделали вывод, что основным разупрочняющим механизмом являлся тепловой нагрев. Авторы [9] провели динамические испытания сплава ВТ6 на растяжение со скоростью деформации 10^3 с^{-1} , которая заметно больше максимально возможной скорости дислокаций. Результа-

ты показали, что электропластический эффект не наблюдается. С нашей точки зрения, высокие температуры и скорость деформации, как и сама схема деформации изгибом, не являются оптимальными для сравнения, поскольку вклад ЭПЭ при этих условиях резко снижается.

Выводы

1. Электропластический эффект в исследованных материалах проявляется в отдельных скачках напряжения течения вниз для тока высокой скважности и в снижении напряжения течения и деформационном упрочнении, увеличении пластичности для импульсного тока низкой скважности.

2. Вклад электропластического эффекта в снижение напряжений течения при растяжении при одинаковой температуре больше, чем теплового эффекта как в чистом титане, так и в сплаве ВТ6. Это подтверждает атермическую природу влияния импульсного тока.

3. Критическая плотность импульсного тока высокой скважности ($q = 5000$), при которой проявляется электропластический эффект, для сплава ВТ6 в два раза ниже, чем для Grade 4.

4. При одинаковых режимах импульсного тока снижение напряжений течения для ВТ6 больше, чем для Grade 4, что связано с присутствием второй фазы, на порядок меньшим размером зерен в сплаве ВТ6, разницей удельного сопротивления и, как следствие, меньшей теплопроводностью сплавов.

5. Импульсный ток высокой скважности в сплаве ВТ6 вызывает аномальный эффект упрочнения, физическая природа которого нуждается в дополнительном исследовании.

6. Используемые режимы импульсного тока не приводят к заметным при оптическом увеличении структурным изменениям растягиваемых образцов, кроме исчезновения двойников и выделения частиц примесей в Grade 4, а также сфероидизации зерен в ВТ6.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296. 61321X0037 (проведение контрольных измерений).

ЛИТЕРАТУРА

1. Троицкий О. А. Электропластический эффект в металлах. — М.: Ким Л. А., 2021. — 468 с.
2. Moon-Jo K., Sangmoon Y., Siwook P., et al. Elucidating the origin of electroplasticity in metallic materials / Applied Materials Today. 2020. Vol. 1. 100874. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100874

3. Троицкий О. А., Сташенко В. И., Скворцов О. Б. Вибрации проводников при пропускании импульсного электрического тока и неразрушающий контроль / Инженерный журнал: наука и инновации. 2018. № 3. С. 1 – 15.
4. Gennari C., Calliari I., Stolyarov V. Electroplastic effect in specimens of duplex stainless steel under tension / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. P. 41 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-41-45
5. Минько Д. В. Анализ перспектив применения ЭПЭ в процессах ОМД / Литье и металлургия. 2020. № 4. С. 125 – 130. DOI: 10.21122/1683-6065-2020-4-125-130
6. Fan R., Magargee J., Hu P., Cao J. Influence of grain size and grain boundaries on the thermal and mechanical behavior of 70/30 brass under electrically-assisted deformation / Materials Science and Engineering A. 2013. N 574. P. 218 – 225. DOI: 10.1016/j.msea.2013.02.066
7. Tiwari J., Balaji V., Krishnaswamy H., Amirthalingam M. Dislocation density based modelling of electrically assisted deformation process by finite element approach / International Journal of Mechanical Sciences. 2022. N 227. 107433. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2022.107433
8. Ao D., Chu X., Yang Y., Lin S., Gao J. Effect of electropulsing on springback during V-bending of Ti-6Al-4V titanium alloy sheet / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. N 96. P. 3197 – 3207. DOI: 10.1007/s00170-018-1654-1
9. Kinsey B., Cullen G., Jordan A., Mates S. Investigation of electroplastic effect at high deformation rates for 304SS and Ti-6Al-4V / CIRP Annals. 2013. Vol. 62. N 1. P. 279 – 282. DOI: 10.1016/j.cirp.2013.03.058
10. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. An Evaluation of the Contributions of Skin, Pinch and Heating Effects to the Electroplastic Effect in Titanium / Materials Science and Engineering. 1980. N 45. P. 109 – 116.
11. Ao D., Chu X., Lin S., Yang Y., Gao J. Hot Tensile Behaviors and Microstructure Evolution of Ti-6Al-4V Titanium Alloy Under Electropulsing / Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2018. N 31. P. 1287 – 1296. DOI: 10.1007/s40195-018-0735-3
12. Столяров В. В. Особенности диаграмм растяжения сплавов с памятью формы при воздействии тока / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 9. С. 64 – 67.
13. Pakhomov M., Stolyarov V. Specific Features of Electroplastic Effect in Mono- and Polycrystalline Aluminum / Metal Science and Heat Treatment. 2021. N 63. P. 236 – 242. DOI: 10.1007/s11041-021-00677-7
14. Adabala S., Cherukupally S., Guha S., et al. Importance of machine compliance to quantify electro-plastic effect in electric pulse aided testing: An experimental and numerical study / Journal of Manufacturing Processes. 2022. Vol. 75. P. 268 – 279. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.12.027
15. Titanium Alloys — Physical Properties. AZO Materials. Доступно: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1341>
16. Zhao S., Zhang R., Li X., et al. Defect reconfiguration in a Ti-Al alloy via electroplasticity / Nature Materials. 2021. N 20. P. 468 – 472. DOI: 10.1038/s41563-020-00817-z
17. Stolyarov V. V. Electroplastic effect in nanocrystalline and amorphous alloys / Materials Science and Technology. 2015. Vol. 31. N 13a. P. 1536 – 1540. DOI: 10.1179/1743284715Y.0000000008
18. Столяров В. В. Влияние химического и фазового состава на проявление электропластического эффекта в титановых сплавах / Изв. РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78. № 3. С. 356 – 358.
19. Rudolf C., Goswami R., Kang W., Thomas J. Effects of electric current on the plastic deformation behavior of pure copper, iron, and titanium / Acta Materialia. 2021. Vol. 209. N 116776. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116776
20. Moon-Jo K., Sangmoon Y., Siwook P., et al. Elucidating the origin of electroplasticity in metallic materials / Applied Materials Today. 2020. Vol. 1. 100874. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100874
21. Troitsky O. A., Stashenko V. I., Skvortsov O. B. Vibrations of conductors during the transmission of pulsed electric current and non-destructive testing / Inzh. Zh. Nauka Innov. 2018. N 3. P. 1 – 15 [in Russian].
22. Gennari C., Calliari I., Stolyarov V. Electroplastic effect in specimens of duplex stainless steel under tension / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 10. P. 41 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-41-45
23. Minko D. V. Analysis of the prospects for the use of EPE in OMD processes / Lit'ye Metallurgiya. 2020. N 4. P. 125 – 130 [in Russian]. DOI: 10.21122/1683-6065-2020-4-125-130
24. Fan R., Magargee J., Hu P., Cao J. Influence of grain size and grain boundaries on the thermal and mechanical behavior of 70/30 brass under electrically-assisted deformation / Materials Science and Engineering A. 2013. N 574. P. 218 – 225. DOI: 10.1016/j.msea.2013.02.066
25. Tiwari J., Balaji V., Krishnaswamy H., Amirthalingam M. Dislocation density based modelling of electrically assisted deformation process by finite element approach / International Journal of Mechanical Sciences. 2022. N 227. 107433. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2022.107433
26. Ao D., Chu X., Yang Y., Lin S., Gao J. Effect of electropulsing on springback during V-bending of Ti-6Al-4V titanium alloy sheet / The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2018. N 96. P. 3197 – 3207. DOI: 10.1007/s00170-018-1654-1
27. Kinsey B., Cullen G., Jordan A., Mates S. Investigation of electroplastic effect at high deformation rates for 304SS and Ti-6Al-4V / CIRP Annals. 2013. Vol. 62. N 1. P. 279 – 282. DOI: 10.1016/j.cirp.2013.03.058
28. Okazaki K., Kagawa M., Conrad H. An Evaluation of the Contributions of Skin, Pinch and Heating Effects to the Electroplastic Effect in Titanium / Materials Science and Engineering. 1980. N 45. P. 109 – 116.
29. Ao D., Chu X., Lin S., Yang Y., Gao J. Hot Tensile Behaviors and Microstructure Evolution of Ti-6Al-4V Titanium Alloy Under Electropulsing / Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2018. N 31. P. 1287 – 1296. DOI: 10.1007/s40195-018-0735-3
30. Stolyarov V. V. Peculiarities of tension diagrams of shape memory alloys under the influence of current / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 9. P. 64 – 67 [in Russian].
31. Pakhomov M., Stolyarov V. Specific Features of Electroplastic Effect in Mono- and Polycrystalline Aluminum / Metal Science and Heat Treatment. 2021. N 63. P. 236 – 242. DOI: 10.1007/s11041-021-00677-7
32. Adabala S., Cherukupally S., Guha S., et al. Importance of machine compliance to quantify electro-plastic effect in electric pulse aided testing: An experimental and numerical study / Journal of Manufacturing Processes. 2022. Vol. 75. P. 268 – 279. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.12.027
33. Titanium Alloys — Physical Properties. AZO Materials. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1341>
34. Zhao S., Zhang R., Li X., et al. Defect reconfiguration in a Ti-Al alloy via electroplasticity / Nature Materials. 2021. N 20. P. 468 – 472. DOI: 10.1038/s41563-020-00817-z
35. Stolyarov V. V. Electroplastic effect in nanocrystalline and amorphous alloys / Materials Science and Technology. 2015. Vol. 31. N 13a. P. 1536 – 1540. DOI: 10.1179/1743284715Y.0000000008
36. Stolyarov V. V. Influence of chemical and phase composition on the manifestation of the electroplastic effect in titanium alloys / Izv. RAN. Ser. Fiz. 2014. Vol. 78. N 3. P. 356 – 358 [in Russian].
37. Rudolf C., Goswami R., Kang W., Thomas J. Effects of electric current on the plastic deformation behavior of pure copper, iron, and titanium / Acta Materialia. 2021. Vol. 209. N 116776. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116776

REFERENCES

