

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

90 ЛЕТ
ЖУРНАЛУ

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2022. № 12

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

№ 12 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 22.12.2022
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

- Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Лексина Ю. А., Хайрулли-
на Д. Ю., Будников Г. К. Проточно-инжекционное амперометрическое
определение адреналина, мелатонина и кортизола на электроде, модифици-
рованном бинарной системой золото – палладий и нафтиновой пленкой 5
- Prosuntsova D. S., Ananieva I. A., Nesterenko P. N., Shpigun O. A.
Microspherical polystyrene-divinylbenzene particles hybridized with eremo-
mycin stabilized gold nanoparticles as a stationary phase for chiral liquid chro-
matography 14
- Бабешко Г. И., Усов А. И., Омелянюк Г. Г., Любечкая И. П. Оценка
надежности качественной судебно-экспертной методики «Микроскопиче-
ское исследование текстильных волокон» 21

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Кулюхин С. А., Селиверстов А. Ф., Бон-
дарева В. Н. Исследование влияния γ -облучения целлюлозы промышлен-
ных марок на продукты ее этерификации 28
- Семенов В. В. Определение параметров взвешенных частиц произволь-
ной формы оптико-электронным методом 36
- Соколов Р. А., Новиков В. Ф., Муратов К. Р. Исследование коррози-
онных свойств конструкционных сталей с использованием магнитных ха-
рактеристик 44

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Федорова Е. Н., Суходоева Н. В., Москвичев В. В., Огорельце-
ва Н. В., Клишкин Ю. О. Методы определения характеристик адгезии в
системах с теплозащитными покрытиями 51
- Маслов С. В. Применение натурной тензометрии для исследования напря-
женного состояния нового энергетического оборудования 64
- Технические заметки
- Рожков Ю. Н., Аулов В. Ф. Методика испытаний на относительную изно-
состойкость на основе мобильного устройства ВИМ ЛТДП 75
- К 95-летию Евгения Михайловича Морозова 80
- Указатель статей (по разделам) за 2022 г. 81

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

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

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

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

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

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

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

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

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

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

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

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

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

КОТЮСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
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
Т. А. МАРЮТИНА, докт. хим. наук И. А. РОДИН, докт. хим. наук
П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт.
физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ, докт. хим. наук С. Н. ЯШКИН

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Г. КОСТИШИН (председатель подсекции), чл.-корр.
РАН М. И. АЛЫМОВ, докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт.
физ.-мат. наук С. Г. 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

№ 12 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 22.12.2022
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

- Shaidarova L. G., Chelnokova I. A., Leksina Yu. A., Khairullina D. Yu., Budnikov H. C.** Flow-injection amperometric determination of adrenalin, melatonin, and cortisol on the electrode modified by gold – palladium binary system and Nafion film 5
- Prosuntsova D. S., Ananieva I. A., Nesterenko P. N., Shpigun O. A.** Microspherical polystyrene-divinylbenzene particles hybridized with eremomycin stabilized gold nanoparticles as a stationary phase for chiral liquid chromatography 14
- Bebeshko G. I., Usov A. I., Omel'yanyuk G. G., Lyubetskaya I. P.** Evaluation of the reliability of the qualitative forensic method "Microscopic examination of textile fibers" 21

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Ershov B. G., Komarov V. B., Kulyukhin S. A., Seliverstov A. F., Bondareva V. N.** Study of the effect of γ -irradiation of industrial grade cellulose on the products of its esterification 28
- Semenov V. V.** Determination of the parameters of suspended particles of arbitrary shape by optoelectronic method 36
- Sokolov R. A., Novikov V. F., Muratov K. R.** Study of the corrosion properties of structural steels using magnetic characteristics 44

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Fedorova E. N., Sukhodoeva N. V., Moskvichev V. V., Ogoreltceva N. V., Klimkin Yu. O.** Methods for characterizing the interfacial adhesion in thermal barrier coating systems 51
- Maslov S. V.** The use of full-scale tensometry for studying the stress state of new power equipment 64
- Technical Notes
- Rozhkov Yu. N., Aulov V. F.** Results of tests for abrasive wear on a VIM LTDS installation 75

- To the 95th birthday of Evgenii Mikhailovich Morozov 80
- Article index for 2022 81

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 **T. A. Maryutina**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

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

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Doctor of Technical Sciences **I. E. Kalashnikov**; 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/10.26896/1028-6861-2022-88-12-5-13>**ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДРЕНАЛИНА, МЕЛАТОНИНА И КОРТИЗОЛА
НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ БИНАРНОЙ СИСТЕМОЙ
ЗОЛОТО – ПАЛЛАДИЙ И НАФИОНОВОЙ ПЛЕНКОЙ**

© Лариса Геннадиевна Шайдарова*, Ирина Александровна Челнокова,
Юлия Александровна Лексина, Дарина Юрьевна Хайруллина,
Герман Константинович Будников

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Россия, 420008, г. Казань, Кремлевская ул., д. 18; *e-mail: larisashaidarova@mail.ru

*Статья поступила 1 октября 2022 г. Поступила после доработки 15 октября 2022 г.
Принята к публикации 27 октября 2022 г.*

Контроль точного содержания стероидных гормонов и их синтетических аналогов в объектах биомедицины является актуальной аналитической задачей. Разработан способ одно-временного селективного и высокочувствительного амперометрического определения адреналина, мелатонина и кортизола с использованием двухдетекторной проточно-инжекционной системы. Детекторами служили планарные углеродные электроды с одним или двумя рабочими электродами, модифицированными бинарной системой золото – палладий, которая проявляет каталитическую активность при электроокислении рассматриваемых органических соединений. Высокая чувствительность определения связана с каталитическими свойствами металлического модификатора: переход от металла к бинарной системе привел к росту каталитического тока окисления гормонов. Различие потенциалов окисления гормонов на предложенном электроде обеспечивает селективность определения адреналина в присутствии мелатонина и кортизола. Для селективного определения мелатонина и кортизола поверхность модифицированного рабочего электрода покрыли нафтионовой пленкой. Разность потенциалов пиков окисления адреналина, мелатонина и кортизола на таком электроде составила 300 мВ. Предложенный способ апробирован при анализе образцов урины. Для устранения мешающего влияния электрофильных соединений проточно-инжекционную схему дополнили диализатором и хроматографической мини-колонкой. Линейная билогарифмическая зависимость аналитического сигнала от концентрации адреналина, мелатонина и кортизола наблюдается в интервалах $5,0 \cdot 10^{-10} - 5,0 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-11} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ и $5,0 \cdot 10^{-12} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Амперометрическое определение гормонов в проточно-инжекционной системе приводит к повышению производительности анализа, уменьшению расхода пробы и позволяет автоматизировать процесс.

Ключевые слова: химически модифицированные электроды; бинарная система золото – палладий; нафтионовая пленка; планарный электрод; проточно-инжекционный анализ; амперометрическое определение адреналина; мелатонина и кортизола.

**FLOW-INJECTION AMPEROMETRIC DETERMINATION OF ADRENALIN,
MELATONIN, AND CORTISOL ON THE ELECTRODE MODIFIED
BY GOLD – PALLADIUM BINARY SYSTEM AND NAFION FILM**

© Larisa G. Shaidarova*, Irina A. Chelnokova, Yulia A. Leksina,
Darina Yu. Khairullina, Herman C. Budnikov

Kazan Federal University, Alexander Butlerov Institute of Chemistry, 18, Kremlyovskaya str., Kazan, 420008, Russia;
*e-mail: larisashaidarova@mail.ru

Received October 1, 2022. Revised October 15, 2022. Accepted October 27, 2022.

Pharmaceuticals containing steroid hormones and their synthetic analogues are widely used in medicine. Accurate determination of the hormone content in biomedical objects is an urgent problem in modern analytical chemistry. A method for the selective and highly sensitive amperometric determination of adrenaline, melatonin, and cortisol in a flow-injection system has been developed. A scheme of a two-detector flow-injection system was proposed for the simultaneous determination of the adrenaline, melatonin, and cortisol content. Screen-printed carbon electrodes (SPE) with one or two working electrodes modified by gold-palladium binary system, which exhibited catalytic activity upon electrooxidation of organic compounds under study were used as detectors. A high sensitivity of the determination is attributed to the catalytic properties of the metal modifier: the transition between the metal and binary system leads to an increase in the catalytic current of hormones oxidation. The selectivity of the adrenaline determination in the presence of melatonin and cortisol is provided by the difference in the potentials of hormone oxidation at the developed electrode. For the selective determination of melatonin and cortisol the surface of the working electrode was modified by the Nafion film. The potential difference between the oxidation peaks of adrenaline, melatonin and cortisol on the modified electrode was 300 mV. The proposed method was tested in analysis of real urine samples. The flow-injection scheme was supplemented with a dialyzer and a chromatographic mini-column to eliminate the interfering effect of electrophilic compounds. The linear logarithmic dependence of the analytical signal on the concentration of adrenaline, melatonin and cortisol is observed in the range from 5.0×10^{-10} to 5.0×10^{-3} M, from 5.0×10^{-11} to 5.0×10^{-3} M, and from 5.0×10^{-12} to 5.0×10^{-3} M, respectively. Amperometric determination of hormones in a flow-injection system leads to an increase in the productivity of analysis, decrease in the sample consumption and provides for automation of the process.

Keywords: chemically modified electrodes; gold-palladium binary system; Nafion film; screen-printed electrode; flow-injection analysis; amperometric determination of adrenaline; melatonin and cortisol.

Введение

Адреналин (АД) (*L*-1-(3,4-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанол) — это гормон, вырабатываемый надпочечниками, который играет важную роль во время физических или психических нагрузок [1]. Высокий уровень АД может привести к феохромоцитоме, гипогликемии, инфаркту миокарда, а низкий уровень — к болезни Паркинсона [2].

Мелатонин (МТ) (*N*-ацетил-5-метокситриптамиин), производное 5-гидрокситриптофана, является эндогенным гормоном, главным образом ответственным за поддержание циркадного ритма организмов [3, 4]. Ритм секреции МТ носит четко выраженный циркадианный характер. Расстройства сна возникают тогда, когда секреция МТ десинхронизируется с циклом дня и ночи [5]. МТ не только отвечает за регулирование циркадных и сезонных ритмов, но также оказывает выраженное влияние на иммунную систему, а также используется как противовоспалительное и антиоксидантное средство. Помимо этого, он влияет на течение психических расстройств и применяется при лечении рака молочной железы [6–8].

Кортизол или гидрокортизон (ГК) (11,17,21-тригидрокси-4-прегнен-3,20-дион) в организме человека вырабатывается корой надпочечников в ответ на стрессовое воздействие, поэтому его называют гормоном стресса [9]. Помимо своих иммунологических функций, ГК участвует в глюконеогенезе и обмене жиров, белков и углеводов [10]. Снижение концентрации ГК в крови может привести к болезни Аддисона, которая вызывает потерю веса, хроническую усталость и потемнение кожи, тогда как повышенный уровень ГК

приводит к синдрому Кушинга [11]. Определение свободного ГК в суточной моче — информативный маркер для диагностики состояний гипо- и гиперкортицизма [12].

Острый стресс активизирует симпатическую нервную систему и приводит к повышению уровня катехоламинов и глюкокортикоидов. Помимо регуляции циркадных ритмов и сна, вырабатываемый эпифизом МТ напрямую регулирует уровень катехоламинов и кортизола [13].

Поскольку интересующие нас гормоны стресса АД и ГК влияют на кодирование, консолидацию и извлечение воспоминаний, а модуляция стрессовой реакции МТ сопровождается изменениями в обработке памяти, важно найти способ одновременного определения всех компонентов системы АД/МТ/ГК.

В настоящее время методы электроаналитической химии широко используют в сочетании с проточно-инжекционным анализом (ПИА) [14], что позволяет обеспечить ряд преимуществ при определении органических соединений. В ряде случаев проточные системы применяют в сочетании с амперометрическими детекторами, в качестве которых выступают планарные электроды (ПЭ). Замена традиционных электрохимических ячеек с объемными электродами на миниатюризированные ячейки малых объемов с ПЭ позволяет решить ряд проблем, связанных с портативностью и эффективностью расхода реактивов. Модифицирование рабочих электродов металлами и бинарными металлическими системами улучшает перенос заряда и за счет каталитических свойств модификатора увеличивает селек-

тивность и чувствительность определения в проточных методах.

В настоящей работе оценена возможность использования каталитического отклика модифицированных ПЭ с электроосажденной бинарной системой золото – палладий (Au – Pd), в том числе покрытых нафионовой пленкой (НФ-пленкой), для проточно-инжекционного амперометрического определения АД, ГК и МТ в моче.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с использованием бипотенциостата DropSens μ STAT400 (Испания) с электрохимической ячейкой объемом 10 мл, содержащей ПЭ производства DropSens (Испания), на поверхности которого размещены один или два рабочих электрода с площадью поверхности 0,1 см², вспомогательный электрод из углеродной пасты и электрод сравнения из серебряной пасты. Скорость наложения потенциала (v) составляла 10 – 100 мВ/с.

Поверхность рабочих электродов модифицировали электроосажденными частицами золота, палладия или бинарной системой Au – Pd. Электроосаждение металлов на поверхности планарных электродов проводили потенциостатически из растворов, содержащих тетрахлорозолотую кислоту (хч, Aldrich, Германия) и хлорид палладия (хч, Экофарм, Россия), при $E = -0,30$ В в течение 240 с. Электроосаждение бинарной системы проводили потенциодинамически, сканируя в диапазоне потенциалов от $-0,20$ до $0,30$ В в течение 5 циклов, из раствора, содержащего тетрахлорозолотую кислоту и хлорид палладия в равных соотношениях. Растворы этих соединений готовили растворением их точных навесок.

Нанесение НФ-пленки на поверхность модифицированных ПЭ проводили методом капельного испарения из 5 %-ного раствора полимера (Aldrich, Германия).

Растворы АД, МТ и ГК готовили по точным навескам реактивов (хч, Aldrich, Германия). Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного непосредственно перед измерениями. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М H₂SO₄.

ПИА проводили по схеме, представленной в работе [15].

Обсуждение результатов

Вольтамперометрическое определение адреналина, мелатонина и кортизола на планарных электродах, модифицированных частицами Au, Pd и системой Au – Pd и покрытых нафионовой пленкой. В условиях циклической вольтамперометрии на поверхности углеродных электродов с иммобилизованными металлами

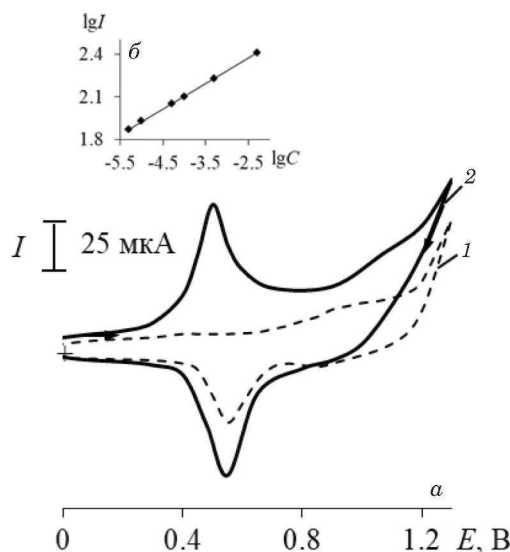


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на электроде Au – Pd – ПЭ в отсутствие (1) и в присутствии (2) $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л адреналина на фоне 0,1 М H₂SO₄ (а) (скорость изменения потенциала — 20 мВ/с); зависимость $\lg I$ от $\lg C$ (б)

Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained on electrode Au – Pd – SPE in the absence (1) and in the presence (2) of adrenaline ($C = 5 \times 10^{-4}$ M) against a background of 0.1 M H₂SO₄ (a) (potential change rate 20 mV/sec; dependence of $\log I$ on $\log C$ (b))

происходит электрохимическое окисление металлов с образованием их оксидов: золото окисляется до степени окисления +3, палладий — +2. Для планарных электродов с бинарной системой Au – Pd характерно наличие на вольтамперограммах нескольких максимумов тока, соответствующих этим процессам. При этом проявляется аддитивный эффект.

Таблица 1. Вольтамперные характеристики электроокисления адреналина, кортизола и мелатонина на модифицированных планарных электродах на фоне 0,1 М H₂SO₄

Table 1. Current-voltage characteristics of electrooxidation of adrenaline, cortisol, and melatonin on chemically modified electrodes against a background of 0.1 M H₂SO₄ solution

Субстрат	Электрод	E_{kat} , В	I_{kat} , мкА	I_{kat}/I_{mod}
Адреналин	Au – ПЭ	0,50	40	4,6
	Pd – ПЭ	0,70	128	6,4
	Au – Pd – ПЭ	0,50	135	7,2
Мелатонин	Au – ПЭ	0,70	56	2,0
	Pd – ПЭ	0,85	50	2,5
	Au – Pd – ПЭ	0,80	72	3,8
Кортизол	Au – ПЭ	1,10	18	1,4
	Pd – ПЭ	—	—	—
	Au – Pd – ПЭ	1,00	20	2,6

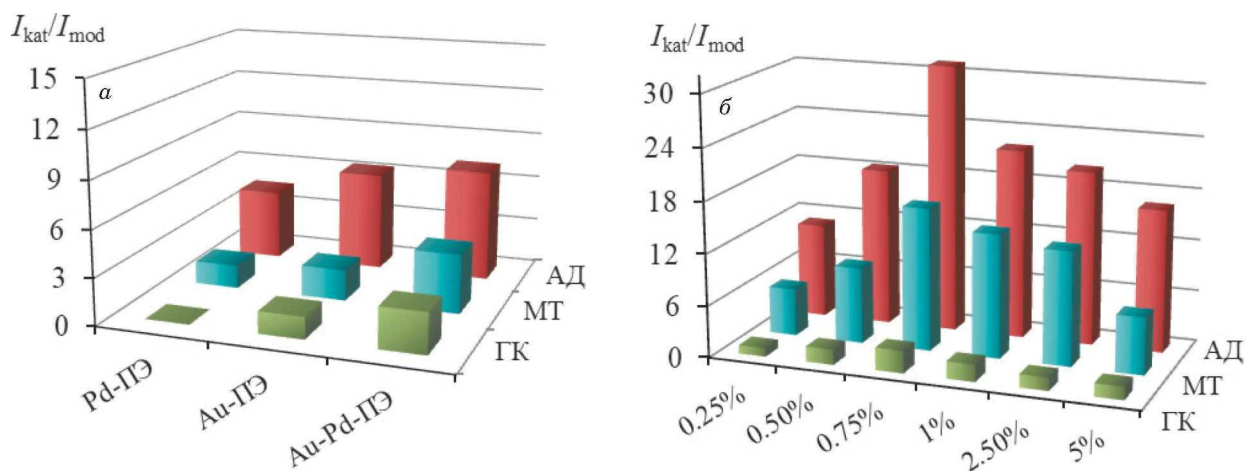


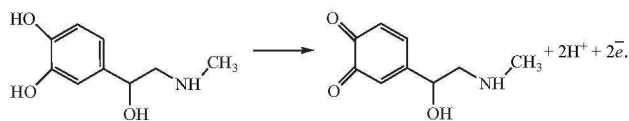
Рис. 2. Зависимость каталитического эффекта от природы модификатора (а) и от концентрации нафiona (б) при окислении АД, МТ и ГК ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на электроде Au – Pd – ПЭ

Fig. 2. Dependence of the catalytic effect on the nature of the modifier (a) and on the concentration of Nafion (b) during oxidation of AD, MT, and HC ($C = 5 \times 10^{-3}$ mol/liter) on the Au – Pd – SPE electrode

На вольтамперограммах окисления АД, МТ и ГК в кислой среде на ПЭ, модифицированных осадками золота (Au – ПЭ), палладия (Pd – ПЭ) или их бинарной системой Au – Pd (Au – Pd – ПЭ), на анодной ветви наблюдается один пик (табл. 1). Следует отметить, что ГК окисляется только на модифицированных электродах Au – ПЭ и Au – Pd – ПЭ. Вольтамперограммы окисления ГК, регистрируемые на ПЭ и Pd – ПЭ в области потенциалов от 0 до 1,30 В, повторяют форму фоновой кривой.

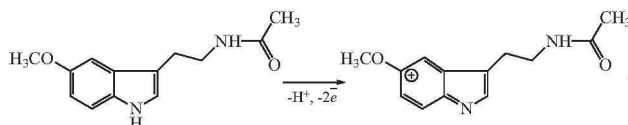
В качестве примера на рис. 1, а приведена циклическая вольтамперограмма, полученная при окислении АД на электроде Au – Pd – ПЭ. Высота пика окисления АД в несколько раз превышает высоту пика окисления модификатора и растет с увеличением концентрации органического соединения (см. рис. 1, б). Все эти факторы указывают на каталитическое окисление субстрата. Каталитический эффект рассчитывали по соотношению I_{kat}/I_{mod} , где I_{kat} — каталитический ток окисления субстрата, мкА; I_{mod} — ток окисления модификатора, мкА.

При этом электродные реакции, протекающие при электроокислении АД, включают двух-электронный процесс, который сопровождается переносом двух протонов, и соответствуют следующему уравнению [14]:

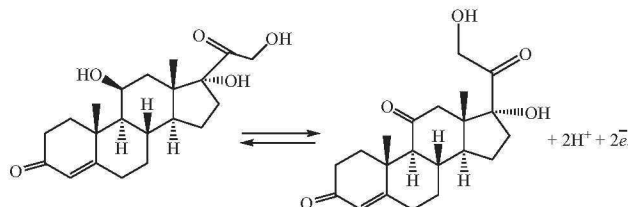


Электроокисление МТ включает двухэлектронный однопротонный перенос с образованием катиона в положении 5 индольного кольца. Схе-

му электрохимической реакции обычно представляют следующим образом [16, 17]:



Электроокисление кортизола происходит с потерей двух протонов и двух электронов по уравнению [18]:



По значению углового коэффициента $\lg \beta = \Delta \lg I / \Delta \lg v$ установили, что электрохимический процесс осложнен кинетикой химической реакции окисления АД ($\lg \beta = 0,35$) и адсорбцией при окислении МТ и ГК ($\lg \beta = 0,7$ и $0,8$ соответственно) [19].

Наибольший каталитический эффект при электроокислении АД, МТ и ГК проявляют частицы бинарной системы Au – Pd (рис. 2, а). При этом наблюдается многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора (см. табл. 1).

Анодная ветвь вольтамперограммы окисления МТ имеет форму размытого пика, и при совместном определении всех компонентов системы АД, МТ и ГК на вольтамперной кривой наблюдается три анодных максимума, налагающихся друг на друга. Нанесение нафioновой пленки на поверхность рабочего электрода

Au – Pd – ПЭ позволяет исключить наложение пиков.

Показано, что использование ПЭ, модифицированного композитом бинарной системы Au – Pd и НФ-пленкой (НФ – Au – Pd – ПЭ), приводит к увеличению прироста тока при окислении адреналина и мелатонина и сужению пиков окисления, что связано с проявлением катионообменных свойств НФ. Прирост тока при окислении ГК не меняется (см. рис. 2). На циклической вольтамперограмме смеси гормонов наблюдаются пики при 0,50, 0,80 и 1,10 В для АД, МТ и ГК соответственно (рис. 3). Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 300 мВ, что позволяет проводить совместное определение трех аналитов по одной вольтамперограмме.

Значения тока и потенциала окисления АД, МТ и ГК на композитном электроде НФ – Au – Pd – ПЭ зависят от содержания НФ в капле раствора полимера, наносимой на поверхность электрода. Максимальный ток фиксируется при содержании НФ, равном 0,75 % (см. рис. 2, б).

Интервалы линейных зависимостей тока пиков от концентрации аналитов для модифицированных и немодифицированных ПЭ и уравнения регрессии для этих зависимостей приведены в табл. 2. Зависимости каталитического тока от содержания аналитов линейны в более широком интервале концентраций на электроде НФ – Au – Pd – ПЭ.

Полученные результаты использованы для разработки способа амперометрического определения АД, МТ и ГК на композитном электроде НФ – Au – Pd – ПЭ в условиях ПИА.

Проточно-инжекционное амперометрическое определение адреналина, мелатонина и кортизола на планарных электродах, модифицированных бинарной системой Au – Pd и покрытых нафионовой пленкой. На чувствительность проточно-инжекционного (ПИ) амперометрического детектирования влияют значение налагаемого потенциала и скорость инъекции

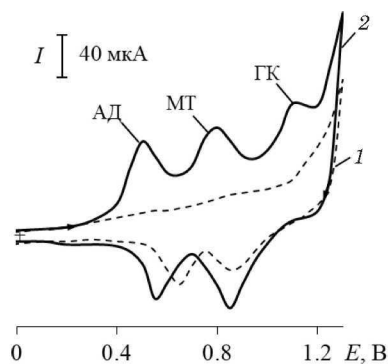


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные в отсутствие (1) и в присутствии (2) смеси АД, МТ и ГК ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на электроде НФ – Au – Pd – ПЭ на фоне 0,1 М H_2SO_4 (скорость изменения потенциала — 20 мВ/с)

Fig. 3. Cyclic voltammograms obtained in the absence (1) and in the presence (2) of a mixture of AD, MT, and HC ($C = 5 \times 10^{-4}$ M) at screen printed electrode Nf – Au – Pd – SPE on a background of 0.1 M H_2SO_4 (potential change rate — 20 mV/sec)

раствора. Для каждого соединения определены операционные параметры регистрации ПИ-сигнала на электроде НФ – Au – Pd – ПЭ в 0,1 М H_2SO_4 . На рис. 4 представлены зависимости электрокаталитического отклика композитного электрода от налагаемого потенциала и скорости потока при ПИ-определении АД, МТ и ГК. Так, на зависимости тока от потенциала для АД максимум наблюдается при $E = 0,50$ В, для МТ — 0,80 В, а для ГК — 1,10 В. Зависимости от скорости потока имеют куполообразную форму с максимумом при $u = 3,88$ мл/мин.

Для получения уравнений регрессии (табл. 3) в выбранных условиях регистрировали ПИ-сигналы при разной концентрации аналитов.

Показано, что модифицирование рабочего электрода частицами бинарной системы Au – Pd приводит к увеличению высоты ПИ-сигнала при определении АД, МТ и ГК (рис. 5, а). Аналитический сигнал, полученный многократно на НФ – Au – Pd – ПЭ без обновления поверхности элект-

Таблица 2. Аналитические характеристики вольтамперометрического определения АД, МТ, ГК на ПЭ и НФ – Au – Pd – ПЭ на фоне 0,1 М H_2SO_4

Table 2. Analytical characteristics of the voltammetric determination of AD, MT, and HC on unmodified SPE and Nf – Au – Pd – SPE against a background of 0.1 M H_2SO_4

Электрод	Аналит	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии		R
			$\lg I = a + b \lg C$ (I, мкА, C, моль/л)		
			a	b	
НФ – Au – Pd – ПЭ	Адреналин	$1,0 \cdot 10^{-9} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,02$	0,996
		$5,0 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,01$	0,998
НФ – Au – Pd – ПЭ	Мелатонин	$5,0 \cdot 10^{-10} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \pm 0,1$	$0,43 \pm 0,02$	0,996
		$5,0 \cdot 10^{-7} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \pm 0,09$	$0,54 \pm 0,02$	0,995
НФ – Au – Pd – ПЭ	Кортизол	$1,0 \cdot 10^{-11} - 5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,02$	0,996

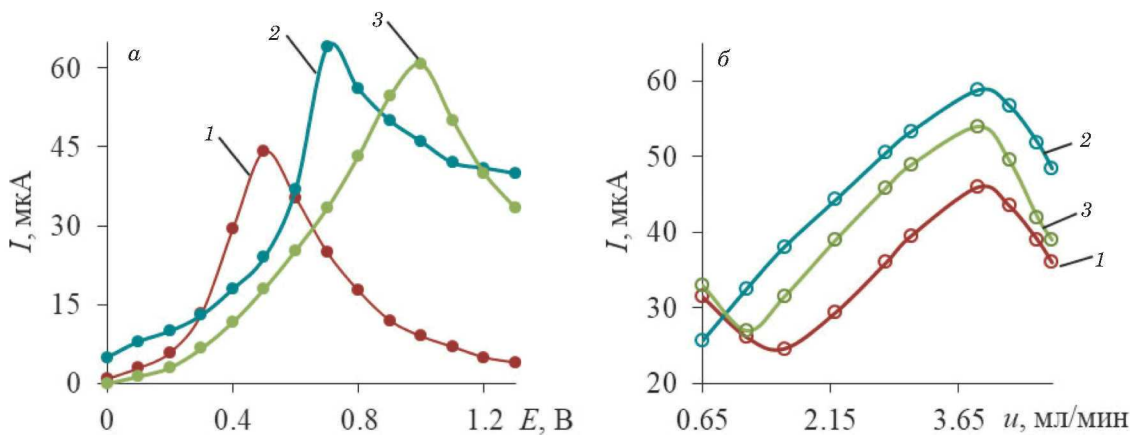


Рис. 4. Зависимости тока окисления АД (1) ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), МТ (2) и ГК (3) ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на композитном электроде НФ – Au – Pd – ПЭ на фоне 0,1 М H_2SO_4 от налагаемого потенциала E (а) и скорости потока u (б) в условиях ПИА

Fig. 4. Dependences of the oxidation current of AD (1) ($C = 5 \times 10^{-4}$ M), MT (2), and HC (3) ($C = 5 \times 10^{-3}$ M) on the composite electrode Nf – Au – Pd – SPE on the applied potential E (a) and the flow rate u (b) in FIA against a background of 0.1 M H_2SO_4

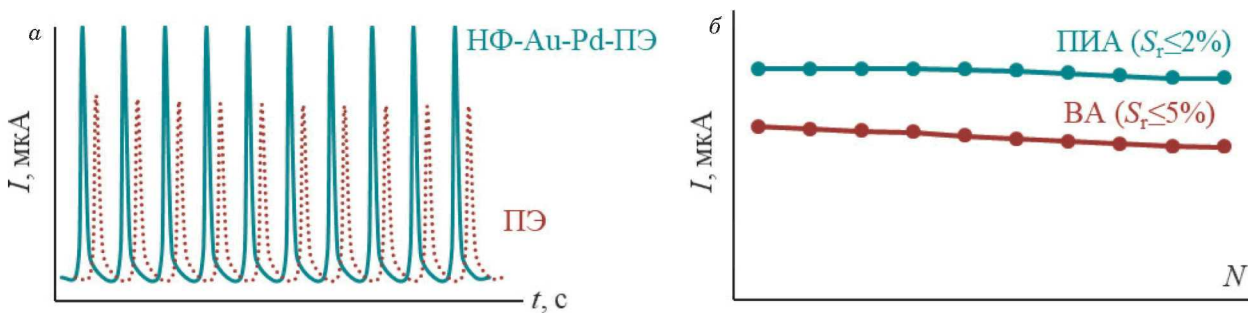


Рис. 5. Воспроизводимость сигнала на ПЭ и НФ – Au – Pd – ПЭ в ПИА (а), зависимости тока окисления адреналина ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на ПЭ и НФ – Au – Pd – ПЭ от количества воспроизведений в стационарной и проточно-инжекционной системах (б)

Fig. 5. Signal reproducibility on SPE and NF-Au-Pd-SPE in FIA (a), dependences of the adrenaline oxidation current ($C = 5 \times 10^{-3}$ M) on SPE and Nf – Au – Pd – SPE on the number of reproductions in the stationary and flow-injection systems (b)

трода, хорошо воспроизводится. Отклик более устойчив в проточных условиях, чем в статических. Рассчитанные значения S_r для токов окисления АД, МТ и ГК не превышают 2,0 % ($n = 20$, $C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (см. рис. 5, б).

Предложенным способом определили АД, МТ и ГК в моче с использованием двухдетекторной ПИ-системы, в которую дополнительно включи-

ли диализатор для устранения мешающего влияния белков и мини-колодку, заполненную силикагелем с привитой фазой C_{18} , для *on-line* отделения АД от родственных соединений (рис. 6). В качестве первого детектора для определения МТ и ГК применяли двойной планарный электрод (ДПЭ), модифицированный бинарной системой Au – Pd и покрытый НФ-пленкой (НФ – Au –

Таблица 3. Аналитические характеристики проточно-инжекционного амперометрического определения АД, МТ, ГК на композитном электроде НФ – Au – Pd – ПЭ на фоне 0,1 М H_2SO_4

Table 3. Analytical characteristics of the determination and conditions for the determination of AD, MT, and HC on the Nf – Au – Pd – SPE composite electrode against a background of 0.1 M H_2SO_4

Аналит	E , В	Диапазон концентраций, моль/л	Уравнение регрессии, $\lg I = a + b \lg C$ (I , мкА, C , моль/л)		R
			a	b	
АД	0,50	$5 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,02$	0,996
МТ	0,80	$5 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,02$	0,996
ГК	1,10	$5 \cdot 10^{-12} - 5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \pm 0,1$	$1,57 \pm 0,02$	0,997

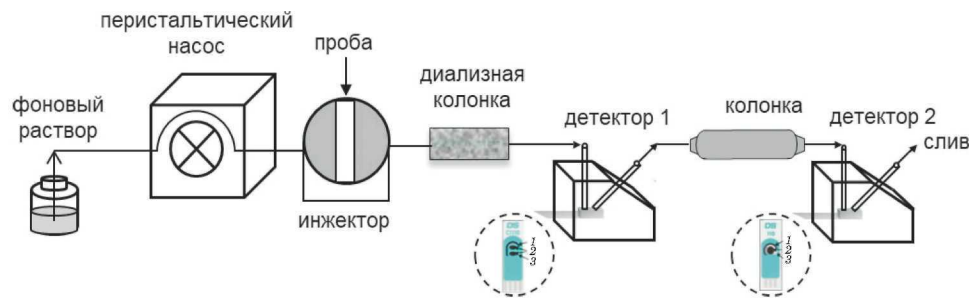


Рис. 6. Схема проточно-инжекционной системы: 1 — вспомогательный электрод; 2 — рабочий электрод; 3 — электрод сравнения

Fig. 6. Scheme of the flow-injection system: 1 — auxiliary electrode; 2 — working electrode; 3 — reference electrode

Pd – ДПЭ), а в качестве второго детектора для определения АД — НФ – Au – Pd – ПЭ (рис. 6). Образец урины вводили через инжектор.

Результаты определения АД, МТ и ГК в урине представлены в табл. 4. Правильность результатов проверяли способом «введено – найдено». Показатель правильности (ПП) не превышает 103 %, а S_r — 2,0 %.

Предложенная схема ПИ-системы обеспечивает высокую производительность анализа — 240 измерений/ч.

Заключение

Планарные электроды с одним или двумя рабочими электродами, модифицированными электроосажденной бинарной системой Au – Pd, использовали для чувствительного определения адреналина, мелатонина и кортизола в условиях проточно-инжекционного анализа. Селективность определения адреналина в присутствии мелатонина и кортизола обеспечивается различием в потенциалах окисления гормонов на этом электроде. Для селективного определения мелатонина и кортизола поверхность модифицированного

рабочего электрода покрыли нафионовой пленкой. Разность потенциалов пиков окисления адреналина, мелатонина и кортизола на таком электроде составила 300 мВ. Сочетание модифицированных планарных электродов с одним и двумя рабочими электродами в двухдетекторной проточно-инжекционной системе позволило реализовать трехкомпонентный анализ: определение адреналина проводили с использованием детектора на основе модифицированного бинарной системой Au – Pd и нафионовой пленкой планарного электрода, а селективное определение мелатонина и кортизола — с использованием детектора на основе двойного планарного электрода, модифицированного бинарной системой Au – Pd и нафионовой пленкой. Линейная билогарифмическая зависимость аналитического сигнала от концентрации адреналина, мелатонина и кортизола наблюдается в интервалах $5,0 \cdot 10^{-10} - 5,0 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-11} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ и $5,0 \cdot 10^{-12} - 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно. Разработанный способ предложен для высокочувствительного, экспрессного и производительного определения рассматриваемых гормонов в урине.

Таблица 4. Результаты амперометрического определения гормонов в урине на НФ – Au – Pd – ПЭ в ПИ-системе ($n = 6$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,57$)

Table 4. Results of the amperometric determination of organic compounds in urine on Nf – Au – Pd – SPE in the FI-system ($n = 6$; $P = 0.95$; $t_{\text{table}} = 2.57$)

Аналит	Норма, мкмоль/л	Введено, мкмоль/л	Теоретическое значение, мкмоль/л	Найдено, нмоль/л	ПП, %	S_r
Адреналин	0 – 0,11	0	—	$0,100 \pm 0,002$	—	0,02
		0,05	0,15	$0,145 \pm 0,001$	97	0,01
		0,10	0,20	$0,20 \pm 0,004$	100	0,02
Мелатонин	0,007 – 0,15	0	—	$0,130 \pm 0,002$	—	0,02
		0,05	0,18	$0,176 \pm 0,004$	98	0,02
		0,10	0,23	$0,235 \pm 0,005$	102	0,02
Кортизол	1,05 – 2,59	0	—	$1,75 \pm 0,04$	—	0,02
		0,5	2,25	$2,30 \pm 0,02$	102	0,01
		1,0	2,75	$2,72 \pm 0,05$	99	0,02

Благодарности

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

ЛИТЕРАТУРА

- Charithra M. M., Manjunatha J. G. Electrochemical sensing of adrenaline using surface modified carbon nanotube paste electrode / *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 262. 124293. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124293
- Yousif N. M., Attia R. M., Balboul M. R. Adrenaline biosensors based on r Go/Ag nanocomposites functionalized textiles using advanced electron beam irradiation technique / *J. Organomet. Chem.* 2022. Vol. 972. 122392. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2022.122392
- Duan D., Ding Y., Li L., et al. Rapid quantitative detection of melatonin by electrochemical sensor based on carbon nanofibers embedded with FeCo alloy nanoparticles / *J. Electroanal. Chem.* 2020. Vol. 873. 114422. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114422
- Freitas R. C., Orzari L. O., Ferreira L. M., et al. Electrochemical determination of melatonin using disposable self-adhesive inked paper electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 897. 115550. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115550
- Тихомирова О. В., Бутырина Е. В., Зыбина Н. Н., Фролова М. Ю. Оценка экскреции основного метаболита мелатонина в диагностике психофизиологической инсомнии / *Мед. алфавит.* 2013. Т. 3. № 16. С. 62 – 68.
- Ba-Ali S., Brondsted E., Andersen H. U., et al. Assessment of diurnal melatonin, cortisol, activity, and sleep wake cycle in patients with and without diabetic retinopathy / *Sleep Med.* 2019. Vol. 54. P. 35 – 42. DOI: 10.1016/j.sleep.2018.10.018
- Smajdor J., Piech R., Pięk M., et al. Carbon black as a glassy carbon electrode modifier for high sensitive melatonin determination / *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 799. P. 278 – 284. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.013
- Esen E., Osman B., Demir M. N. Molecularly imprinted solid-phase extraction sorbent for selective determination of melatonin / *Microchem. J.* 2021. Vol. 170. 106666. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106666
- Gevaerd A., Watanabe E. Y., Belli C., et al. A complete lab-made point of care device for non-immunological electrochemical determination of cortisol levels in salivary samples / *Sens. Actuators, B.* 2021. Vol. 332. 129532. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129532
- Borazjani M., Mehdinia A., Jabbari A. A cortisol nanocomposite-based electrochemical sensor for enantioselective recognition of mandelic acid / *J. Solid State Electrochem.* 2018. Vol. 22. P. 355 – 363. DOI: 10.1007/s10008-017-3762-5
- Sun K., Ramgir N., Bhansali S. An immunoelectrochemical sensor for salivary cortisol measurement / *Sens. Actuators, B.* 2008. Vol. 133. N 2. P. 533 – 537. DOI: 10.1016/j.snb.2008.03.018
- Мальшева Н. М., Колесникова Г. С., Ильин А. В. Модификация метода определения свободного кортизола в моче / *Клиническая лабораторная диагностика.* 2017. Т. 62. № 6. С. 339 – 342. DOI: 10.18821/0869-2084-2017-62-6-339-342
- Cardoso C. E., Martins R. O. R., Telles C. A. S., et al. Sequential Determination of Hydrocortisone and Epinephrine in Pharmaceutical Formulations via Photochemically Enhanced Fluorescence / *Microchim. Acta.* 2004. Vol. 146. P. 79 – 84. DOI: 10.1007/s00604-003-0173-3
- Trojanowicz M., Pyszynska M. Flow-Injection Methods in Water Analysis — Recent Developments / *Molecules.* 2022. Vol. 27. N 4. 1410. DOI: 10.3390/molecules27041410
- Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Лексина Ю. А. и др. Проточно-инжекционное амперометрическое определение дофа и тирозина на двойном электроде, модифицированном бинарной системой золота — кобальт / *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 2. С. 129 – 136. DOI: 10.7868/S0044450218020056
- Zeinali H., Bagheri H., Monsef-Khoshhesab Z., et al. Nanomolar simultaneous determination of tryptophan and melatonin by a new ionic liquid carbon paste electrode modified with SnO_2 – Co_3O_4 /rGO nanocomposite / *Mater. Sci. Eng.: C.* 2017. Vol. 71. P. 386 – 394. DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.020
- Alpar N., Pinar P. T., Yardim Y., et al. Voltammetric method for the simultaneous determination of melatonin and pyridoxine in dietary supplements using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode / *Electroanalysis.* 2017. Vol. 29. P. 1691 – 1699. DOI: 10.1002/elan.201700077
- Gevaerd A., Watanabe E. Y., Belli C., et al. A complete lab-made point of care device for non-immunological electrochemical determination of cortisol levels in salivary samples / *Sens. Actuators, B.* 2021. Vol. 332. 129532. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129532
- Будников Г. К., Майстренко В. Н., Васелев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 592 с.

REFERENCES

- Charithra M. M., Manjunatha J. G. Electrochemical sensing of adrenaline using surface modified carbon nanotube paste electrode / *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 262. 124293. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124293
- Yousif N. M., Attia R. M., Balboul M. R. Adrenaline biosensors based on r Go/Ag nanocomposites functionalized textiles using advanced electron beam irradiation technique / *J. Organomet. Chem.* 2022. Vol. 972. 122392. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2022.122392
- Duan D., Ding Y., Li L., et al. Rapid quantitative detection of melatonin by electrochemical sensor based on carbon nanofibers embedded with FeCo alloy nanoparticles / *J. Electroanal. Chem.* 2020. Vol. 873. 114422. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114422
- Freitas R. C., Orzari L. O., Ferreira L. M., et al. Electrochemical determination of melatonin using disposable self-adhesive inked paper electrode / *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 897. 115550. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115550
- Tikhomirova O. V., Butyrina E. V., Zybina N. N., Frolova M. Yu. Evaluation of the excretion of the main metabolite of melatonin in the diagnosis of psychophysiological insomnia / *Med. Alfvit.* 2013. Vol. 3. N 16. P. 62 – 68 [in Russian].
- Ba-Ali S., Brondsted E., Andersen H. U., et al. Assessment of diurnal melatonin, cortisol, activity, and sleep wake cycle in patients with and without diabetic retinopathy / *Sleep Med.* 2019. Vol. 54. P. 35 – 42. DOI: 10.1016/j.sleep.2018.10.018
- Smajdor J., Piech R., Pięk M., et al. Carbon black as a glassy carbon electrode modifier for high sensitive melatonin determination / *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 799. P. 278 – 284. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.013
- Esen E., Osman B., Demir M. N. Molecularly imprinted solid-phase extraction sorbent for selective determination of melatonin / *Microchem. J.* 2021. Vol. 170. 106666. DOI: 10.1016/j.microc.2021.106666
- Gevaerd A., Watanabe E. Y., Belli C., et al. A complete lab-made point of care device for non-immunological electrochemical determination of cortisol levels in salivary samples / *Sens. Actuators, B.* 2021. Vol. 332. 129532. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129532
- Borazjani M., Mehdinia A., Jabbari A. A cortisol nanocomposite-based electrochemical sensor for enantioselective recognition of mandelic acid / *J. Solid State Electrochem.* 2018. Vol. 22. P. 355 – 363. DOI: 10.1007/s10008-017-3762-5
- Sun K., Ramgir N., Bhansali S. An immunoelectrochemical sensor for salivary cortisol measurement / *Sens. Actuators, B.* 2008. Vol. 133. N 2. P. 533 – 537. DOI: 10.1016/j.snb.2008.03.018
- Malysheva N. M., Kolesnikova G. S., Pyin A. V. Modification of technique of detection of free cortisol in urine / *Klin.*

- Lab. Diagn. 2017. Vol. 62. N 6. P. 339 – 342 [in Russian].
DOI: 10.18821/0869-2084-2017-62-6-339-342
13. **Cardoso C. E., Martins R. O. R., Telles C. A. S., et al.** Sequential Determination of Hydrocortisone and Epinephrine in Pharmaceutical Formulations via Photochemically Enhanced Fluorescence / *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 146. P. 79 – 84. DOI: 10.1007/s00604-003-0173-3
14. **Trojanowicz M., Pyszynska M.** Flow-Injection Methods in Water Analysis — Recent Developments / *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 4. 1410. DOI: 10.3390/molecules27041410
15. **Shaidarova L. G., Chelnokova I. A., Leksina Yu. A., et al.** Flow-injection amperometric determination of dopa and tyrosine at a dual electrode modified with gold-cobalt binary system / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 2. P. 176 – 182. DOI: 10.1134/S1061934818020119
16. **Zeinali H., Bagheri H., Monsef-Khoshhesab Z., et al.** Nanomolar simultaneous determination of tryptophan and melatonin by a new ionic liquid carbon paste electrode modified with $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposite / *Mater. Sci. Eng.: C*. 2017. Vol. 71. P. 386 – 394. DOI: 10.1016/j.msec.2016.10.020
17. **Alpar N., Pinar P. T., Yardım Y., et al.** Voltammetric method for the simultaneous determination of melatonin and pyridoxine in dietary supplements using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode / *Electroanalysis*. 2017. Vol. 29. P. 1691 – 1699. DOI: 10.1002/elan.201700077
18. **Gevaerd A., Watanabe E. Y., Belli C., et al.** A complete lab-made point of care device for non-immunological electrochemical determination of cortisol levels in salivary samples / *Sens. Actuators, B*. 2021. Vol. 332. 129532. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129532
19. **Budnikov G. K., Maystrenko V. N., Vyaselev M. R.** Fundamentals of modern electrochemical analysis. — Moscow: BINOM. Laboratoriya Znaniy, 2003. — 592 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-14-20>

MICROSPHERICAL POLYSTYRENE-DIVINYLBENZENE PARTICLES HYBRIDIZED WITH EREMOMYCIN STABILIZED GOLD NANOPARTICLES AS A STATIONARY PHASE FOR CHIRAL LIQUID CHROMATOGRAPHY

© Darya S. Prosuntsova^{1*}, Irina A. Ananieva¹, Pavel N. Nesterenko^{1,2}, Oleg A. Shpigun¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 1-3 Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia;

*e-mail: inhusoria6@yandex.ru

² Research and Science Department, Shenzhen MSU-BIT University, 299, Ruyi Rd., Longgang district, Shenzhen, 518172, China.

Received October 3, 2022. Revised October 3, 2022. Accepted October 27, 2022.

A novel enantioselective adsorbent was obtained by hybridization of microspherical polystyrene-divinylbenzene (PS-DVB) macroporous particles with eremomycin-stabilized gold nanoparticles (GNPs). Macrocyclic antibiotic eremomycin was used as a stabilization agent to obtain GNPs which were then characterized by transmission electron microscope. The average diameter of obtained nanoparticles is about 16.6 nm. Eremomycin-stabilized nanoparticles were successfully embedded into the porous polymer structure with a resulting chiral selector content of 37.5 $\mu\text{mol/g}$. The obtained PS-DVB composite containing GNPs with immobilized eremomycin was studied by scanning electron microscopy and diffuse reflectance spectroscopy. The values of the specific surface area (500 m^2/g) and porosity of the adsorbent (0.39 cm^3/g) are measured using nitrogen adsorption at low temperatures. The obtained composite material was used as a chiral stationary phase of liquid chromatography. A good separation enantioselectivity to amino acids, their derivatives and beta-blockers under RPC (reversed-phase) and HILIC (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) mode is demonstrated. The results obtained revealed that the prepared Eremo@GNP@PS-DVB composite is promising for use as a stationary phase in HPLC.

Keywords: poly(styrene-divinylbenzene); gold nanoparticles; liquid chromatography; chiral stationary phase; macrocyclic antibiotic.

Introduction

Composite polymeric materials have recently been actively studied and found their application in various fields. One of the most popular composite stationary phases for high-performance liquid chromatography are agglomerated or nanoparticle coated materials [1]. Nanoparticles (NPs) have been successfully used in separation science in the past decade due to their unique properties that included a large surface area-to-volume ratio, simplicity of coating and unique physico-chemical properties [2].

So far, various types of functional inorganic nanoparticles have been assembled on the surfaces of carbonaceous and polymeric microspheres, resulting in organic/inorganic composite particles. Wiest et al. showed the advancing of the microspherical particles with carbon cores and detonation nano-diamond (DND) containing shells as stationary phase in high performance liquid chromatography (HPLC) [3, 4]. The addition of DND increased the mechanical stability and thermal conductivity of

the prepared core-shell stationary phase. The properties and applications of HPLC stationary phases containing other types of carbon nanoparticles (carbon nanotubes, nanographene, carbon dots) [5], metal oxides (titania, alumina, zirconia, iron oxides) [6], hydroxyapatite [7], latexes [8], and metal [9] nanoparticles have been also reviewed.

For the latter type of nanoparticles used for the preparation of HPLC stationary phases a great attention was paid to the application of noble metals nanoparticles, especially gold nanoparticles (GNP). This is due to high affinity of noble metal nanoparticles (Au, Ag, Pt, and Pd) to porous polymer matrices, which simplifies the preparation of corresponding adsorbents. The hybrid structure with polymers allows the noble metal nanoparticles to retain high stability against aggregation. Li et al. developed a facile and controllable strategy for the preparation of composite particles composed of polystyrene (PS) microspheres decorated with GNPs through Pickering emulsion template [10]. The method enables easy and effective control over

the size and surface coverage of PS microspheres with nanoparticles. The GNP@PS particles have been used by Kobayashi et al. to prepare a stationary phase for capillary liquid chromatography [11]. Importantly, the surface of GNPs was additionally modified with thiol compounds (n-octadecanethiol, thiophenol, and 2-phenylethanethiol) through the formation of self-assembled monolayer. The resulting thiol@GNP@PS stationary phases revealed their significantly unique retention behaviors as compared to the conventional ODS column.

The use of nanomaterials for chiral separation is a current trend in the development of chiral stationary phases (CSP) for HPLC [12]. Obviously, this type CSPs can be prepared by adsorption modification of GNP surface with appropriate chiral selectors. In our previous work HPLC chiral stationary phase was prepared by coating of poly(styrene-divinylbenzene) (PS-DVB) microspherical particles with GNPs followed by modification of gold surface with L-lysine conjugated with lipoic acid [13]. The prepared CSP demonstrated a good resolution of profens enantiomers. However, the search for more selective and versatile ligands for the preparation of this type CSP is a current topic.

Due to presence of multiple chiral centers macrocyclic antibiotics are widely used as universal chiral selectors in HPLC [14, 15]. Among them, the glycopeptide macrocyclic antibiotic eremomycin exhibited a high enantioselectivity. The chemical structure of eremomycin molecule includes 22 chiral centers, 3 cavities, 3 sugar moieties, 5 aromatic rings, 1 carboxylic group, 9 hydroxyl groups, 7 amido groups and 3 amino groups [16]. These structural elements can provide multiple combinations of hydrophobic inclusion, hydrogen bonding, dipole-dipole, $\pi-\pi$ interactions, as well as steric hindrance effects influencing chiral recognition and separation enantioselectivity. Eremomycin bonded silica CSP has been successfully applied to HPLC separation of α -amino acids [16–18], α -hydroxy acids and their derivatives [19, 20], α -methyl-phenylcarboxylic acids (profens) [21–24] and dipeptides [25] stereoisomers.

However, the applicability of eremomycin complexes with GNPs remain vastly unexplored. There is only one communication on using silica based CSP modified with eremomycin-stabilized GNPs for the separation of aromatic amino acids [26]. The present investigation deals with preparation and characterization of new CSP composed of porous polymer core containing a layer of eremomycin stabilized GNPs. To evaluate possible applications of this new sorbent, its hydrophilic, acid-base and enantioselective properties were investigated.

Experimental

Materials and methods. To prepare a new adsorbent $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Au-%, 50, ChemPur), eremomycin hydrochloride (“BioKhimMak ST,” Moscow, Russia) and disodium tetraborate are used. PS-DVB microspherical particles (size 5 μm , 20–30 nm pore size and 80 % crosslinking degree) obtained from “Technosorbent” (Moscow, Russia) are used as a matrix.

The following reagents are used as model analytes: uridine, 5-methyluridine, 2-deoxyuridine, theobromine, theophylline, toluene, uracil, alanine, phenylalanine, benzoyl-phenylalanine, CBZ-asparagine, CBZ-tryptophan, BOC-alanine, BOC-valine, atenolol, pindolol, metoprolol, oxprenolol, alprenolol, nadolol (Sigma-Aldrich). HPLC-grade methanol (“J. T. Baker,” Netherlands), acetonitrile (“Panreac,” Spain) and Milli Q deionised water (Millipore, Milford, MA, USA) were used for preparation of all eluents and sample mixtures.

Synthesis of the hybrid stationary phase. $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (33 mg) was placed in a 100 mL round-bottom flask, then 24 mL of a 0.05 M borate buffer solution was added and stirred until complete dissolution of tetrachloroauric acid. Eremomycin hydrochloride (0.88 g) was diluted in 40 mL of borate buffer and mixed with gold solution. An additional 16 mL of borate buffer was added and mixed. The solution was heated in a round bottom flask under reflux for 1.5–2 h until appearance of a dark ruby color product. 3 grams of PS-DVB microparticles were added to 100 mL of aqueous solution of eremomycin-stabilized GNPs and obtained suspension was stirred at room temperature. After 5 h, prepared Eremo@Au@PS-DVB particles were filtered using a 0.22 μm nylon membrane and washed with water and methanol.

Instruments. The HPLC experiments were performed on a Shimadzu LC-20 Prominence liquid chromatograph (Japan) consisting of a solvent delivery pump (LC-20AB), degasser (DGU-20A5), column oven (CTO-20A) and a diode array detector (SPD-M20A). Data collection and the processing of chromatograms were carried out using the Shimadzu LC Solution software. pH measurements were carried out using a pH meter “Starter 2100” (“OHAUS,” Russia). All solvents were degassed by an ultrasonic bath (“Sapphire 6580,” Russia).

The Eremo@GNP@PS-DVB particles as stationary phase for HPLC were slurry packed into the stainless steel tube (100 $\times$ 4.6 mm) through pressing with methanol/deionized water (50/50) as packing solvent under a working pressure of 40 MPa. The volume of packing solvent passing through the column should be at least 500 mL. Approximately 1.4 g of the stationary phase was used to pack the column.

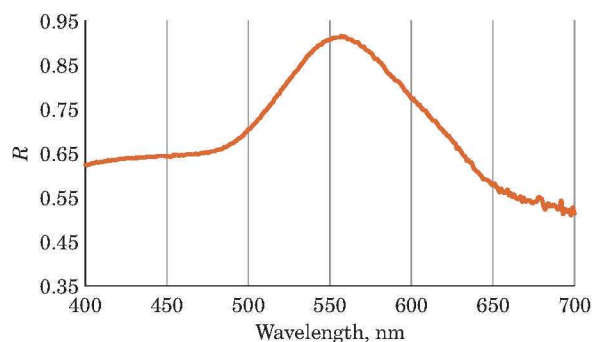


Fig. 4. The diffuse reflection spectrum of Eremo@GNP@PS-DVB composite

tant Eremo@GNP@PS-DVB composite has typical raspberry-like color. To confirm the modification of polymer matrix with the gold nanoparticles, diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was used. The absorption maximum in the region of 550 nm in the DRS spectrum proves the presence of GNPs in a non-aggregated state on the sorbent surface (Fig. 4). The Au content was 1.39 % wt. according to the AES analysis. The mass of a single obtained GNP is equal to 4.5×10^{-17} g by assuming average particle diameter 16.6 nm, determined earlier, and metal gold density 19.0 g/cm³. Hence, the resulting concentration of GNPs immobilized onto PS-DVB matrix is approximately equal to 3.06×10^{14} particles per gram. The amount of eremomycin, calculated from the nitrogen content, obtained by elemental analysis, was 37.5 μmol/g, which is two times higher than that previously reported for a silica gel modified with Eremo@GNPs [26].

The surface properties of a chromatographic support played an important role in the separation performance and selectivity, and also in the retention parameters of liquid chromatography. The particles of the prepared composite were examined by SEM. SEM images showed no visible aggregation and destruction of Eremo@GNP@PS-DVB particles (Fig. 5). The uniform-sized spherical shape particles indicated that the sorbent have not undergone any significant change in shape during eremomycin-stabilized GNPs loading.

The porous structure of the prepared adsorbent, as well as unmodified PS-DVB, was characterized by using low-temperature nitrogen adsorption method. The specific surface area has been calculated by BET method and porosity by BJH method. The obtained results are shown in Table 1.

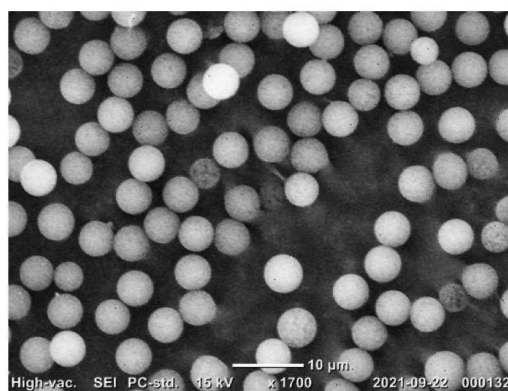


Fig. 5. SEM images for Eremo@GNP@PS-DVB particles

The reduction of the specific surface area from 610 to 500 m²/g and pore volume from 0.47 to 0.39 cm³/g indicates the filling pores with Eremo@GNP particles. At the same time, some increase in micropore volume for the modified PS-DVB as compared with bare PS-DVB is noted. Obviously, this is connected with the formation of new micropores formed by nanoparticles and the rest of the pore volume that also indicate the deposition of Eremo@GNPs into polymer macropores. This was expected, since the pore size of the initial polymer is 20 – 30 nm, and the diameter of the obtained nanoparticles does not exceed 20 nm. The results showed that the surface characteristics of Eremo@GNP@PS-DVB complied with the requirements for materials to be used in LC.

Chromatographic investigation of Eremo@GNP@PS-DVB stationary phase. The adsorption properties and chromatographic performance of both PS-DVB and Eremo@GNP@PS-DVB microspheres were evaluated under HPLC mode with 100 × 4.6 mm I.D. stainless steel column slurry packed with corresponding adsorbents. Hydrophilic and hydrophobic interactions make a significant contribution to the retention of analytes in reverse-phase chromatography and Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC). To estimate hydrophobic properties of the sorbents, the methylene selectivity values $\alpha(\text{CH}_2)$ are normally used according to Tanaka test [28] designed for the characterization of stationary phases. In HILIC the value of $\alpha(\text{CH}_2)$ is expressed as ratio of retention factors of uridine and 5-methyluridine $k(\text{uridine})/k(5\text{-methyluridine})$. Since 5-methyluridine has an extra methyl group, which contributes to

Table 1. Surface characteristics of original PS-DVB matrix and Eremo@GNP@PS-DVB

Sorbent	Surface area, m ² /g	Pore volume, cm ³ /g	Micropore volume, cm ³ /g
PS-DVB	610	0.47	0.04
Eremo@GNP@PS-DVB	500	0.39	0.06

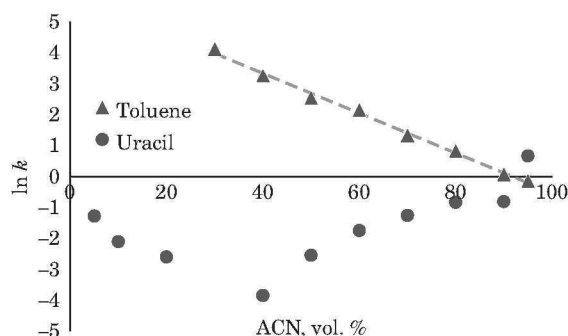


Fig. 6. Dependence of $\ln k$ of uracil and toluene on the acetonitrile concentration in the eluent (column: Eremo@GNP@PS-DVB, 100×4.6 mm ID; eluent: acetonitrile — 10 mM ammonium acetate buffer with pH 5.2; flow rate 1 mL/min)

stronger hydrophobic interactions, which resulted in a weaker retention under HILIC conditions. Similarly, the hydrophilic interactions are evaluated using a selectivity towards hydroxyl group $\alpha(\text{OH})$ by comparing the retention factors of uridine and 2'-deoxyuridine, which lacks one hydroxyl group and therefore it is less hydrophilic than uridine. The greater selectivity factor $\alpha(\text{OH})$ means the more pronounced hydrophilic properties of the stationary phase. The acid-base nature of the stationary phase also has a significant effect on the separation of substances, especially those containing ionic groups and participating in electrostatic interactions. The substances theophylline (Tp) and theobromine (Tb) having pK_a values 8.6 and 10, respectively, so theobromine is stronger retained by acidic adsorbents than theophylline. The value of the parameter $\alpha(\text{OH})$ (Table 2) is higher than of parameter $\alpha(\text{CH}_2)$, which indicate that Eremo@GNP@PS-DVB stationary phase reveals the hydrophilic properties. The ratio of retention factors $k(\text{Tb})/k(\text{Tp})$ higher than 1 means that the stationary phase is rather acidic [28].

The retention factors of uridine and toluene were compared for unmodified PS-DVB column and Eremo@GNP@PS-DVB, the obtained results are presented in Table 2. The toluene having no hydrophilic functional groups in the molecule is retained stronger than uridine, which indicates the presence of some hydrophobic interactions for the prepared CSP. However, the retention decreases with increase of organic solvent content, while the retention of uridine increases too. It indicates

the strengthening of hydrophilic interactions contribution in the retention of model compounds for the polymer after modification with eremomycin, which contains many of polar groups in the molecule.

The effect organic solvent concentration in the eluent was investigated more carefully for toluene and uracil used as test probes for hydrophobic and hydrophilic interactions, respectively (Fig. 6). Depending on concentration of acetonitrile in the mobile phase Eremo@GNP@PS-DVB material can exhibit either reverse-phase or HILIC-mode retention characteristics. As illustrated in Fig. 6, at acetonitrile concentrations from 40 to 95 vol.%, the retention of uracil increased with growing concentration of acetonitrile that is in agreement with HILIC behavior of CSP. At concentration from 5 to 40% acetonitrile the retention of uracil decreased with increase in the concentration of acetonitrile, which is typical for a dominance of reversed-phase retention mechanism. The retention of toluene is stronger and it is decreased with increase in the acetonitrile content in the mobile phase for the whole range of studied concentrations. The dependence of $\ln k$ of toluene on acetonitrile content is approximately linear, which indicates a purely reversed-phase mechanism associated with hydrophobic and $\pi - \pi$ interactions between aromatic rings of analytes and PS-DVB matrix.

Enantioselective properties of CSP. Eremomycin has several chiral centers, so, potentially, the prepared composite adsorbent can separate enantiomers. This possibility was investigated for various model compounds under reversed-phase conditions. The mixture of methanol and acetonitrile at various concentrations in the eluent and different pH buffers are investigated. The prepared composite CSP showed good enantioselectivity for amino acids, their derivatives and beta-blockers pindolol and nadolol. The corresponding values of resolutions (R_s) and separation factors (α) for selected enantiomers are given in Table 3. The example of enantiomers separation is shown for CBZ-tryptophan in Fig. 7.

The baseline separation for mixture of four different beta-blockers, common pharmaceutical compounds, can be also achieved on Eremo@GNP@PS-DVB column with alkaline mobile phase at pH 10 (Table 4). This is possible due to the high hydrolytic stability of the developed stationary

Table 2. Separation factors for methylene $\alpha(\text{CH}_2)$ and hydroxy $\alpha(\text{OH})$ groups and retention factors for uridine and toluene (eluent: acetonitrile — 20 mM ammonium acetate, pH 4.7 (90:10, v/v); flow rate 0.5 mL/min)

Sorbent	$k(\text{uridine})$	$k(\text{toluene})$	$\alpha(\text{CH}_2)$	$\alpha(\text{OH})$	$\alpha(k(\text{Tb})/k(\text{Tp}))$
Eremo@GNP@PS-DVB	0.6	1.05	1.5	3.0	1.5
PS-DVB	0.1	1.75	1.0	1.0	0.9

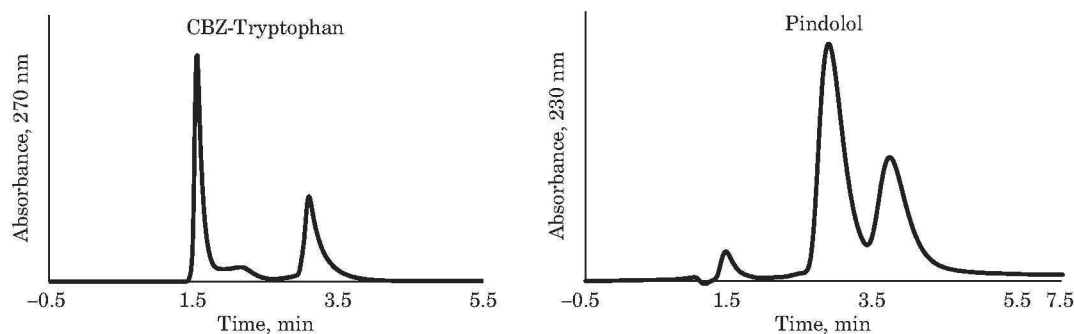


Fig. 7. The enantiomers separation of CBZ-tryptophan and pindolol (flow rate 0.5 mL/min; see conditions in Tables 3 and 4)

Table 3. Resolutions (R_s) and separation (α) factors of selected compounds for Eremo@GNP@PS-DVB column

Analyte	Mobile Phase	R_s	α
Alanine	MeOH: 0.1 M NH_4OAc , pH 5.6 (60:40, v/v)	1.9	2.8
Benzoyl-phenylalanine		0.9	1.4
CBZ-asparagine	MeOH:0.1 M NH_4OAc , pH 5.6 (90:10, v/v)	1.2	5.1
Phenylalanine	ACN:MeOH:TEA:HOAc (84.9:15:0.05:0.05, v/v/v/v)	1.2	4.1
CBZ-tryptophan	ACN:TEA:HOAc (99.8:0.1:0.1, v/v/v)	4.4	12
BOC-alanine	MeOH:TEA:HOAc (99.8:0.1:0.1, v/v/v)	0.7	3.0
BOC-valine		0.8	3.4
Pindolol	MeOH:TEA:HOAc (99.98:0.01:0.01, v/v/v)	1.0	1.5
Nadolol	MeOH: NH_4OAc (0.1 M, pH 5.6) (98:2, v/v)	0.9	1.4

phase in highly alkaline eluent, which are required for the deprotonation of amino groups in β -blockers. Table 3 shows that separation of enantiomers for several beta-blockers is also possible. As example the separation of pindolol enantiomers is presented in Fig. 7.

CONCLUSIONS

A new composite adsorbent composed of PS-DVB matrix with physically adsorbed eremomycin-stabilized GNPs is prepared and characterized. By using SEM and atomic emission spectrometry methods it is demonstrated that Eremo@GNP particles are successfully entrapped into the porous structure of polymer microspheres by a simple adsorption. The obtained results showed that the modification of PS-DVB with eremomycin-stabilized GNPs does not produce any aggregation or shape change of the support particles. The possibility of application of the prepared adsorbent as a stationary phase for chiral liquid chromatography is demonstrated. The obtained chiral stationary phase demonstrated the ability to work both in reversed-phase and HILIC modes of liquid chromatography and under strong alkaline conditions. Eremo@GNP@PS-DVB column was used for enantiomeric separation of amino acids, their derivatives and beta-blockers.

Table 4. $\text{p}K_a$, retention (k) and separation (α) factors of β -blockers (eluent: acetonitrile — 20 mM ammonium acetate, pH 10 (80:20, v/v); flow rate 0.5 mL/min, 230 nm)

β -Blockers	$\text{p}K_a$	k	α
Atenolol	9.6	1.05	3.13
Pindolol	8.8	3.27	1.53
Oxprenolol	9.5	5.00	1.45
Alprenolol	9.6	7.24	

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are thankful to Dr. S. M. Staroverov (BioChemmack ST, Moscow, Russia) for providing extra pure samples of eremomycin. This work was supported in part by Lomonosov Moscow State University Program of Development by providing Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer.

Funding

This work was supported by the Russian Foundation for Fundamental Research (Grant N 20-33-90177).

REFERENCES

1. Nesterenko E. P., Nesterenko P. N., Connolly D., et al. Nano-particle modified stationary phases for high-performance liquid chromatography / *Analyst*. 2013. Vol. 138. P. 4229 – 4254. DOI: 10.1039/C3AN00508A
2. Guihen E. Nanoparticles in modern separation science / *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2013. Vol. 46. P. 1 – 14. DOI: 10.1016/j.trac.2013.01.011
3. Wiest L. A., Jensen D. S., Hung C. H., et al. Pellicular Particles with Spherical Carbon Cores and Porous Nanodiamond/Polymer Shells for Reversed-Phase HPLC / *Anal. Chem.* 2011. Vol. 83. P. 5488 – 5501. DOI: 10.1021/ac200436a
4. Gupta V., Kazarian A. A., Gashell B., et al. Mixed-mode liquid chromatography on core shell stationary phases based on layer-by-layer nanodiamond/polyamine architecture / *Curr. Chromatogr.* 2018. Vol. 5. P. 5 – 17. DOI: 10.2174/2213240605666180226114029
5. Allothman Z. A., Wabaidur S. M. Application of carbon nanotubes in extraction and chromatographic analysis: A review / *Arab. J. Chem.* 2019. Vol. 12. P. 633 – 651. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.05.012
6. Minakshi P., Ghosh M., Brar B., et al. Separation techniques with nanomaterials / *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry: Modern Trends in Analysis*. 2019. P. 99 – 158. DOI: 10.1016/B978-0-12-816699-4.00006-2
7. Krenkova J., Lacher N. A., Svec F. Control of Selectivity via Nanochemistry: Monolithic Capillary Column Containing Hydroxyapatite Nanoparticles for Separation of Proteins and Enrichment of Phosphopeptides / *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82. P. 8335 – 8341. DOI: 10.1021/ac1018815
8. Nesterenko P. N., Nesterenko E. P. Hydrophobicity of polymer based anion-exchange columns for ion chromatography / *Heliyon*. 2021. Vol. 7. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e07290
9. Aqel A. Using of nanomaterials to enhance the separation efficiency of monolithic columns / *Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques*. 2018. P. 299 – 322. DOI: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00010-8
10. Li Y., Sha S., Wu Z., et al. Facile synthesis of gold nanoparticle-coated polystyrene composite particles templated from Pickering emulsion / *Colloids Surf.* 2016. Vol. 494. P. 116 – 124. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.01.010
11. Kobayashi K., Kitagawa S., Ohtani H. Development of capillary column packed with thiol-modified gold-coated polystyrene particles and its selectivity for aromatic compounds / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1110. P. 95 – 101. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.01.094
12. Karami F., Karami S. Stationary phases based on the nanoparticles for pharmaceutical and biomolecule separations / *Nanochem. Res.*, 2021. Vol. 6. P. 25 – 52. DOI: 10.22036/NCR.2021.01.004
13. Prosuntsova D. S., Plodukhin A. Y., Ananieva I. A., et al. New composite stationary phase for chiral high-performance liquid chromatography / *J. Porous Mater.* 2020. Vol. 28. P. 407 – 414. DOI: 10.1007/s10934-020-00985-y
14. Ilisz I., Orosz T., Péter A. High-Performance Liquid Chromatography Enantioseparations Using Macrocyclic Glycopeptide-Based Chiral Stationary Phases: An overview / *Scriba G. K. E. (Ed.) / Chiral Separations Methods in Molecular Biology*. — NY: Humana Press, 2019. P. 201 – 237. DOI: 10.1007/978-1-4939-9438-012
15. D'Acquarica I., Gasparrini F., Misiti D., et al. HPLC chiral stationary phases containing macrocyclic antibiotics: Practical aspects and recognition mechanism / *Grushka E., Grinberg N. (Eds.) / Advances in Chromatography*. — Boca Raton: CRC Pats, 2007. Vol. 46. P. 109 – 173. DOI: 10.1201/9781420060263
16. Staroverov S. M., Kuznetsov M. A., Nesterenko P. N., et al. New chiral stationary phase with macrocyclic glycopeptide antibiotic eremomycin chemically bonded to silica / *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1108. P. 263 – 267. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.01.073
17. Kuznetsov M. A., Nesterenko P. N., Vasiyarov G. G., Staroverov S. M. High-performance liquid chromatography of alpha-amino acid enantiomers on eremomycin-modified silica / *J. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63. P. 57 – 64. DOI: 10.1134/S1061934808010115
18. Petrushevska K., Kuznetsov M. A., Gedicke K., et al. Chromatographic enantioseparation of amino acids using a new chiral stationary phase based on a macrocyclic glycopeptide antibiotic / *J. Sep. Sci.* 2006. Vol. 29. P. 1447 – 1457. DOI: 10.1002/jssc.200600036
19. Gogolishvili O. S., Reshetova E. N. Chromatographic enantioseparation and adsorption thermodynamics of hydroxy acids and their derivatives on antibiotic-based chiral stationary phases as affected by eluent pH / *Chromatographia*. 2021. Vol. 84. P. 53 – 73. DOI: 10.1007/s10337-020-03978-w
20. Gogolishvili O. S., Reshetova E. N. Effect of the Concentration of an Organic Modifier in a Water – Ethanol Mobile Phase on the Retention and Thermodynamics of Adsorption of Enantiomers of Hydroxy Acids and Their Derivatives on a Chiral Adsorbent with a Grafted Antibiotic Eremomycin / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. Vol. 93. P. 1155 – 1164. DOI: 10.1134/S0036024419060128
21. Kuznetsov M. A., Nesterenko P. N., Vasiyarov G. G., Staroverov S. M. Sorbents with immobilized glycopeptide antibiotics for separating optical isomers by high-performance liquid chromatography / *Appl. Biochem. Microbiol.* 2006. Vol. 42. P. 536 – 544. DOI: 10.1134/S0003683806060020
22. Reshetova E. N., Asnin L. D. The chromatographic behavior and thermodynamic characteristics of adsorption of profen enantiomers on silica gel with grafted eremomycin antibiotic / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009. Vol. 83. P. 547 – 551. DOI: 10.1134/S0036024409040062
23. Blinov A. S., Reshetova E. N. Effect of the concentration of organic modifier in an aqueous-ethanol mobile phase on the chromatographic retention and thermodynamic characteristics of the adsorption of enantiomers of α -phenylcarboxylic acids on silica gel with immobilized eremomycin antibiotic / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. Vol. 88. P. 1778 – 1784. DOI: 10.1134/S0036024414100057
24. Reshetova E. N., Asnin L. D. Effect of the ionic composition of a mobile phase on the chromatographic retention of profen enantiomers on a chiral adsorbent with grafted eremomycin antibiotic / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. Vol. 85. P. 1434 – 1439. DOI: 10.1134/S0036024411080280
25. Asnin L. D., Vasyanin A. N., Stepanova M. V. Enantioselective adsorption of dipeptides on chiral stationary phases with grafted macrocyclic antibiotics using glycylaspartic acid as an example / *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68. P. 2232 – 2240. DOI: 10.1007/s11172-019-2692-z
26. Shapovalova E. N., Golubova A. D., Ananieva I. A., et al. Sorbent for the separation of enantiomers of amino acids based on silica gel modified with stabilized Au nanoparticles / *Mendelev Commun.* 2019. Vol. 29. P. 702 – 704. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.035
27. Amendola V., Meneghetti M., Stener M., et al. Physico-Chemical Characteristics of Gold Nanoparticles / *Compr. Anal. Chem.* 2014. P. 81 – 152. DOI: 10.1016/B978-0-444-63285-2.00003-1
28. Kawachi Y., Ikegami T., Takubo H., et al. Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency / *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. P. 5903 – 5919. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.06.048

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-21-27>

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ КАЧЕСТВЕННОЙ СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНОЙ МЕТОДИКИ «МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ ВОЛОКОН»

© Галина Ивановна Бебешко^{1*}, Александр Иванович Усов^{1,2},
Георгий Георгиевич Омелянюк^{1,2,3}, Ирина Петровна Любetskая¹

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

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

³ Российский университет дружбы народов, Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6;
e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru

*Статья поступила 28 сентября 2022 г. Поступила после доработки 28 сентября 2022 г.
Принята к публикации 27 октября 2022 г.*

Для принятия правильных решений на основании результатов качественного анализа при проведении судебной экспертизы необходимо подтверждение надежности методик, что возможно на основе процедуры валидации. Однако вопросы, связанные с проведением валидации качественных судебно-экспертных методик, являются дискуссионными, а общие нормативные требования к методикам качественного анализа отсутствуют. Рассмотрена процедура валидации методики исследования микроскопического текстильных волокон, которая включает установление с помощью микроскопа комплекса характерных внешних признаков природных и химических текстильных волокон (цвета, особенностей окраски, морфологических особенностей), а также определение толщины и наличия/отсутствия матирующего агента для химических волокон. В качестве параметров валидации выбраны надежность методики и компетентность исполнителей, которые определяли численно по значениям долей ложных и правильных результатов в общем числе тестирований, а также по отношению правдоподобия. Для валидации использовали 10 образцов натуральных и химических текстильных волокон из сравнительной коллекции лаборатории криминалистической экспертизы волокнистых материалов ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России. В эксперименте участвовали три эксперта, которые в течение недели независимо выявляли в каждом из 10 образцов наличие/отсутствие десяти внешних признаков. При сравнении результатов тестирования с соответствующими регламентированными (известными) внешними признаками для каждого образца делали вывод о правильном или ложном результате. Установлен низкий (1,7 %) уровень ложных результатов по отношению к общему числу тестирований, а также низкий (2,6 %) уровень ложных результатов у каждого из экспертов, что свидетельствует о надежности методики и компетентности экспертов. Расчет отношения правдоподобия (LR) показал, что вероятность правильных результатов оценки совокупности признаков примерно в 60 раз (существенно больше единицы) выше вероятности ложных результатов, что также свидетельствует о надежности методики. Это позволяет использовать ее для решения экспертных задач криминалистической экспертизы волокнистых материалов.

Ключевые слова: качественная судебно-экспертная методика; волокна; внешние признаки; валидация; надежность методики; компетентность исполнителя.

EVALUATION OF THE RELIABILITY OF THE QUALITATIVE FORENSIC METHOD "MICROSCOPIC EXAMINATION OF TEXTILE FIBERS"

© Galina I. Bebeshko^{1*}, Aleksandr I. Usov^{1,2},
Georgii G. Omel'anyuk^{1,2,3}, Irina P. Lyubetskaya¹

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

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

³ Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6, Miklukho-Maklaya ul., Moscow, 117198, Russia;
e-mail: g.omelyanyuk@sudexpert.ru

Received September 28, 2022. Revised September 28, 2022. Accepted October 27, 2022.

Methods of qualitative analysis are widely used in various spheres of public activity, including forensic examination. Making the right decisions based on the results of qualitative analysis, necessitates confirmation of the reliability (uncertainty) of the methods which can be provided by the validation procedure. However, the issues related to the validation of qualitative forensic methods are debatable in the absence of general regulatory requirements for qualitative analysis methods. We consider a validation procedure of the qualitative forensic technique "Microscopic examination of textile fibers," which consists in determining a complex of characteristic external features of natural and chemical textile fibers (color, color features, morphological features) using a microscope, as well as thickness and presence/absence of a matting agent for chemical fibers. These generic characteristics are used to differentiate the fibers under study in the forensic examination of fibrous materials. The reliability of the methodology and the competence of the performers were selected as validation parameters. The parameters were determined numerically by the likelihood ratio and by the values of the share of false and correct results in the total number of tests. Ten samples of natural and chemical textile fibers from the comparative collection of the Laboratory of forensic examination of fibrous materials of the RFCSE were used for validation. Three experts participated in the experiment independently identified the presence/absence of ten external signs in each of ten samples during a week. Each expert tested a set of one hundred different external features, 39 of them were present in the samples, and 61 were absent. When comparing the test results obtained by the expert with the corresponding regulated (known) external features, a conclusion was made about the level of true or false result for each sample. A low (1.7%) level of false results was revealed in relation to the total number of tests, as well as a low (2.6%) level of false results for each of the experts indicated the reliability of the methodology and competence of the experts. The calculation of the likelihood ratio (LR) showed that the probability of true results in the assessment of a set of features is about 60 times (significantly more than one) higher than the probability of false results, which also indicates the reliability of the technique. The results of the validation experiment allowed us to conclude that the method is suitable for use in solving expert problems in the forensic examination of fibrous materials.

Keywords: qualitative forensic method; fibers; external features; validation; reliability of method; competence of the performer.

Введение

В связи с возросшим значением стандартизации в разных областях общественной деятельности требуется применение достоверных, надежных методов контроля и диагностики разнообразных веществ и материалов. На данный момент приняты межгосударственные и национальные стандарты, например [1 – 4] и др., регламентирующие порядок метрологической оценки воспроизводимости, правильности и неопределенности количественных методик химического анализа. Однако в таких областях науки, как судебная экспертиология и криминалистика, широко востребованы методики качественного анализа. Они являются основой для принятия быстрых решений во многих аспектах реальной жизни, обеспечивают возможность экспрессного обнаружения следов наркотических средств, взрывчатых веществ, а также качественную идентификацию компонентов проб, классификацию проб в целом (безопасная/опасная, фальсифицированная) и т.п.

Несмотря на большое число теоретических и методических разработок в области качественного химического анализа [5 – 13] сохраняются проблемы, связанные с метрологией, оценкой надежности (неопределенности) методик. Процедуры валидации качественных методик тестирования активно обсуждаются в отечественной и зарубежной печати [14 – 21], но детализированные нормативные рекомендации пока не разработаны,

опубликован лишь проект руководства по выражению неопределенности [22].

В судебно-экспертной практике применение качественного анализа обычно связано с установлением совокупности качественных свойств или признаков объекта или с оценкой предельного показателя, когда значение измеряемого показателя, например, концентрации токсиканта, сравнивают с заранее определенным граничным значением (так называемые пороговые испытания).

Согласно международному словарю по метрологии [23] под качественным (неразмерным) свойством понимают свойство тела или вещества, которое несет значимую информацию, но не может быть выражено размером, а может быть выражено словами, например, цвет, твердость или в единицах условных шкал. Для установления совокупности качественных свойств или признаков используют простой набор бинарных тестов, которые дают отклик «да/нет», «совпадает/не совпадает», «наличие/отсутствие» и т.п.

Настоящая статья посвящена качественной судебно-экспертной методике микроскопического исследования волокон, основанной на тестах с бинарным откликом. Целью является рассмотрение процедуры валидации, оценка надежности методики тестирования и ее пригодности для решения разнообразных экспертных задач при проведении криминалистической экспертизы волокнистых материалов.

Экспериментальная часть

Сущность методики «Микроскопическое исследование текстильных волокон» заключается в установлении с помощью микроскопа физических признаков волокон: цвета, особенностей окраски, морфологических особенностей, наличия/отсутствия матирующего агента, толщины [24].

Цвет. Определяют основной цвет, оттенок (наличие в основном цвете примеси другого цвета) и светлоту (насыщенность). В наименовании цвета первое слово обозначает оттенок, второе — основной цвет; при описании насыщенности используют через дефис слово «ярко-», а для описания светлоты — слова «светло-» и «темно-».

Особенности окраски волокон несут информацию о способе нанесения красителя. Равномерная окраска всего волокна свидетельствует о поверхностном крашении, точечное распределение красителя — о крашении химических волокон в массе, чередование участков разного цвета говорит о крашении волокнистого материала способом печати.

К *морфологическим особенностям* относят разнообразие форм и строения волокон. Различают лентообразную форму, извитость, наличие черепицеобразной кутикулы, наличие одной или нескольких продольных полос, гладкую поверхность, профилированность волокон и др. Особенности строения могут быть природными (например, у волокон хлопка и шерсти), являться результатом специальной механической обработки (у лубяных волокон) или появляться в процессе формирования (у всех химических волокон).

Важными признаками *химических волокон* являются также *толщина и наличие/отсутствие матирующего агента* (например, двуокиси титана), который в поле зрения микроскопа имеет вид мелких частиц черного цвета, распределенных внутри волокна.

Указанные признаки оцениваются экспертами как родовые. На основании сравнительного анализа выявленной совокупности родовых признаков проводят сравнительный анализ волокон, по результатам которого эксперт делает вывод о совпадении/несовпадении внешних признаков сравниваемых волокон в целях их предварительной дифференциации либо отнесения к определенному классифицированному множеству [25 – 27].

Аппаратура и оборудование. Использовали сравнительный микроскоп Leica FS 4000, функционирующий в проходящем искусственном свете при увеличении 100 – 600×, что делает возможным исследование даже очень тонких текстильных волокон (толщиной около 0,005 мм). Прибор оснащен окуляром-микрометром, поз-

воляющим измерять толщину волокон, цифровой фотокамерой Leica DFC 450 с компьютерной программой ImageScore для фотосъемки микрообъектов.

Микропрепараты волокон готовили в поле зрения стереомикроскопа Leica MZ 125 общепринятым способом в водно-глицериновой среде. Для фиксирования внешнего вида микропрепараты волокон фотографировали при увеличении 400 – 600×.

Образцы для валидации в виде пучков или коротких (до 10 мм) отрезков нитей натуральных и химических текстильных волокон были взяты из специальных проспектов и каталогов образцов российского и зарубежного производства, собранных в коллекциях лаборатории криминалистической экспертизы волокнистых материалов ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России (табл. 1).

Контролируемые в процессе валидации внешние признаки образцов волокон представлены в табл. 2.

Параметры и процедура валидации. Обобщая литературные данные, выделили следующие основные параметры для методики качественного анализа: надежность (reliability) методики, компетентность исполнителя и в случаях пороговых испытаний — предел обнаружения (limit of detection) [28, 29].

Под надежностью понимается воспроизводимость результатов теста, многократно повторяемого при различных условиях (разными испол-

Таблица 1. Образцы волокон для проведения валидационного эксперимента

Table 1. Fiber samples for a validation experiment

Номер образца	Волокна
Натуральные	
1	Хлопковые из хлопчатобумажной ткани, окрашенной способом печати, краситель — активный ярко-оранжевый
2	Шерстяные, краситель — кислотный ярко-красный
Химические	
3	Полиакрилонитрильные (Acrylic), неокрашенные
4	Полиэфирные, краситель — дисперсный фиолетовый К, 2,5 %-ный
5	Полиамидные, краситель — кислотный темно-синий полиамидный, 3 %-ный
6	Гидратцеллюлозные вискозные (Rayon), краситель — пигмент зеленый KB
7	Полиэфирные (Polyester), неокрашенные
8	Вискозные, неокрашенные
9	Стекловолокна, неокрашенные
10	Полиакрилонитрильные (Modacril), окрашенные

нителями, с использованием разного оборудования, в разное время). При повторении тестирований возможны как правильные, так и ошибочные, ложные результаты. Типичная форма надежности (неопределенности) качественных методик с бинарным откликом носит вероятностный характер и не может быть выражена в виде числового интервала вокруг прогнозируемого значения. Надежность предпочитают количественно выражать как вероятность или частоту получения ложного результата тестирования.

В связи с тем, что в качественном тестировании эксперты зачастую используют субъективные методы исследования и вынуждены полагаться на личный опыт и экспертную практику, необходима демонстрация компетентности исполнителя при реализации методики.

В эксперименте участвовали три эксперта, которые в разное время в течение недели независимо устанавливали в поле зрения микроскопа наличие/отсутствие совокупности десяти внешних признаков в 10 образцах волокон (см. табл. 2). При этом эксперты использовали один и тот же микроскоп с одинаковой интенсивностью светового потока при одинаковом увеличении. Каждый из трех экспертов (А, Б, В) тестировал в совокупности по 100 разнообразных признаков, из которых 39 признаков были в образцах в наличии, а 61 — отсутствовал.

Обсуждение результатов

В ходе сравнения результатов тестирования, полученных экспертом, с соответствующими регламентированными (известными) признаками по каждому образцу делали вывод о правильном или ложном результате. В зафиксированных экспертом результатах правильный положительный результат (ПП) означал, что наличие признака было установлено правильно, а ложноотрицательный результат (ЛО) — ложное отсутствие признака (признак не выявлен при его наличии). Правильный отрицательный результат (ПО) означал, что правильно установлено отсутствие признака, а ложноположительный результат (ЛП) — ложное наличие признака (признак выявлен при его отсутствии).

Стандартными величинами, характеризующими надежность качественной методики, основанной на бинарном отклике, приняты следующие показатели или вероятности [8] (%): показатель ложных положительных результатов $ПЛП = 100n_{ЛП}/(n_{ЛП} + n_{ПО})$ и показатель ложных отрицательных результатов $ПЛО = 100n_{ЛО}/(n_{ЛО} + n_{ПП})$, где $n_{ЛП}$, $n_{ПО}$, $n_{ЛО}$, $n_{ПП}$ — число соответствующих ложных и правильных результатов тестирования.

На практике используют также показатели эффективности (%), которые относятся не к ложным, а к правильным результатам тестирования

Таблица 2. Внешние признаки образцов волокон

Table 2. External features of fiber samples

Номер образца	Исследуемые признаки									
	Цвет	Особенности окраски	Морфология природных волокон		Морфология и матированность химических волокон					Толщина, мм
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	+ белый → оранжевый	+ ЧЦ	+	–	–	–	–	–	–	–
2	+ ярко-розовый	+ Р	–	+	–	–	–	–	–	–
3	+ белый	+ Н/О	–	–	–	–	–	+ ОПП*	–	+0,025
4	+ белый	+ Н/О	–	–	+	–	–	–	+	+0,010 – 0,025
5	+ синий	+ Р	–	–	–	+	–	–	–	+0,020
6	+ черный	+ ТРК	–	–	–	–	+	–	–	+0,020
7	+ белый	+ Н/О	–	–	+	–	–	–	–	+0,010
8	+ белый	+ Н/О	–	–	–	–	–	+	–	+0,015
9	+ белый	+ Н/О	–	–	–	+	–	–	–	+0,005
10	+ светло-коричневый	+ НО	–	–	–	+	–	–	–	+0,080

Примечание. Особенности окраски II: Р — равномерная окраска, ЧЦ — чередование цветов, ТРК — точечное распределение красителя, Н/О — нет окраски, НО — неравномерная окраска.

Морфология: III — извитые, лентообразные; IV — цилиндрические с черепацеобразной кутикулой; IX — профилированные; ОПП* — с одной продольной полосой.

Матированность: V — матированные, VI — нематированные, VII — матированные с продольными полосами, VIII — нематированные с продольными полосами.

При наличии у волокон того или иного признака в соответствующей ячейке ставится знак «+», при отсутствии признака — знак «–».

[8, 21] — чувствительность Ч (sensitivity) и специфичность С (specificity): показатель правильных положительных результатов (Ч) $ППП = 100n_{ППП}/(n_{ППП} + n_{ЛЮ})$, показатель правильных отрицательных результатов (С) $ППО = 100n_{ППО}/(n_{ППО} + n_{ЛП})$.

Низкий уровень ложных результатов свидетельствует о высокой надежности (низкой неопределенности) методики, воспроизводимости и достоверности результатов тестирования.

Итоги валидационного эксперимента рекомендуются представлять в сводной таблице, называемой таблицей бинарной классификации [21], в которой суммирование по столбцам и по строкам приводит к одному общему числу тестирований (табл. 3).

Как показывают расчеты по приведенным выше формулам, найденные вероятности ложных результатов по совокупности ста признаков низкие: в целом у всех экспертов не превышают 1,7 %, а у каждого из экспертов — 2,6 %. Это позволило сделать вывод о высокой надежности методики и достаточной компетентности судебных экспертов.

Оценка пригодности методики возможна также на основе расчета отношения правдоподобия (likelihood ratio — LR). Отношение правдоподобия — это нахождение меры поддержки истинности одного предположения против другого; LR указывает, во сколько раз более вероятно доказательство, если истинно одно из конкурирующих предположений.

Для оценки, насколько истинна выявленная экспертами совокупность признаков, рассматривают два противоположных предположения: одно — выявленная совокупность внешних признаков совпадает (правильные результаты тестирования), другое — не совпадает (ложные результаты тестирования) с совокупностью регламентированных признаков в исследуемых образцах волокон.

Пусть событие А означает наличие признаков, событие В — их отсутствие, а событие АВ — совокупное наличие одних признаков и отсутствие других. Вероятность правильного результата события АВ равна произведению вероятностей (показателей) $ППП$ и $ППО$, так как события А и В происходят одновременно: $1 \cdot 0,983 = 0,983$. Вероятность ложного результата события АВ равна сумме вероятностей $ПЛО$ и $ЛП$, так как ложный результат события АВ будет тогда, когда хотя бы одно из событий (А или В) является ложным: $0,017 + 0 = 0,017$.

По теореме Байеса LR равно отношению шансов апостериорных данных события к шансам априорных данных. В нашем случае априорными данными является совокупность внешних признаков волокон, известная до тестирования.

В результате тестирования происходит преобразование априорных данных в апостериорные. До проведения тестирования вероятности правильных и ложных результатов равны, и априорные шансы равны единице. Апостериорные шансы равны отношению вероятностей полученных правильных и ложных результатов. Поэтому $LR = [1 - (ПЛП + ПЛО)]/(ПЛО + ПЛП)$. Следовательно, $LR_{AB} = (1 - 0,017)/0,017 = 57,8$.

Таким образом, вероятность правильного результата тестирования примерно в 60 раз (существенно больше единицы) выше вероятности ложного результата, что свидетельствует об истинности совпадения совокупности установленных признаков с регламентированными, а также о пригодности методики для применения в судебно-экспертной деятельности.

Заключение

В работе продемонстрирована устойчивая воспроизводимость результатов тестирования контролируемых показателей изученных образцов в сочетании с подтвержденной компетентностью операторов при реализации методики микроскопического исследования текстильных волокон. При этом дана численная характеристика надежности с помощью частоты ложных результатов и рассчитанного отношения правдоподобия.

Установлен низкий (1,7 %) уровень ложных результатов по отношению к общему числу тестирований, а также низкий (2,6 %) уровень ложных результатов у каждого из экспертов, что свидетельствует о надежности методики и компе-

Таблица 3. Результаты валидации методики микроскопического исследования текстильных волокон (число образцов $M = 10$, общее число признаков во всех образцах $N = 100$)

Table 3. Results of the validation experiment for the method of microscopic examination of textile fibers (the number of samples $M = 10$, the total number of features in all samples $N = 100$)				
Вид результата	Число результатов у каждого эксперта			Всего результатов
	А	Б	В	
Наличие признака				
ПП	38	38	39	115
ЛО	1	1	0	2
$ПЛО = 2/(2 + 115) = 0,017$, $Ч = 115/(115 + 2) = 0,983$				
Отсутствие признака				
ПО	61	61	61	183
ЛП	0	0	0	0
$ПЛП = 0/(0 + 183) = 0$, $С = 183/(183 + 0) = 1$				
Всего тестирований	100	100	100	300

тентности экспертов. Расчет отношения правдоподобия (LR) показал, что вероятность правильных результатов оценки совокупности признаков примерно в 60 раз выше вероятности ложных результатов, что также свидетельствует о надежности методики.

На основании выполненного эксперимента можно сделать вывод, что качественная методика тестирования «Микроскопическое исследование текстильных волокон» позволяет получать надежную воспроизводимую информацию о совокупности внешних признаков природных и химических текстильных волокон (цвет, особенности окраски, морфологические особенности, наличие/отсутствие матирующего агента, толщина) и пригодна для использования при решении экспертных задач криминалистической экспертизы волокнистых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1 – 6. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
- РМГ-61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 59 с.
- ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2019. Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2021. — 26 с.
- ГОСТ Р 8.563–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений — М.: Стандартинформ, 2019. — 16 с.
- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.
- Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М. Вода. Индикаторные системы. — М.: ФГУП ВТИИ, 2002. — 266 с.
- Вершинин В. И. Методология компьютерной идентификации веществ с применением информационно-поисковых систем / Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 5. С. 468 – 475.
- Мильман Б. Л. Введение в химическую идентификацию. — СПб.: ВВМ, 2008. — 179 с.
- Milman B. L. Identification of chemical compounds / TrAC, Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 6. P. 493 – 508. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.013
- Мильман Б. Л., Конопелько Л. А. Неопределенность результатов качественного химического анализа. Общие положения и бинарные тест-методы / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1244 – 1258.
- Vershinin V. I. A priori method of evaluating uncertainties in qualitative chromatographic analysis: (probabilistic approach) / Accred. Quality Assur. 2004. Vol. 9. N 7. P. 415 – 418. DOI: 10.1007/s00769-004-0815-0
- Пантелеймонов А. В., Никитина Н. А., Решетняк Е. А. и др. Методики качественного анализа с бинарным откликом: метрологические характеристики и вычислительные аспекты / Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3. № 2. С. 128 – 146.
- Ellison S. L. R., Fearn T. Characterizing the performance of qualitative analytical methods: Statistics and terminology / TrAC, Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 19. N 6. P. 468 – 476. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.007
- Rios A., Téllez H. Reliability of binary analytical response / TrAC, Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 10. P. 509 – 515. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.012
- Trullols E., Ruisánchez I., Rius F. X., Huguet J. Validation of qualitative methods of analysis that use control samples / TrAC, Trends Anal. Chem. 2004. Vol. 23. N 2. P. 137 – 145. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.007
- Pulido A., Ruisánchez I., Boqué R., Rius F. X. Uncertainty of results in routine qualitative analysis / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 647 – 654. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01104-X
- Pulido A., Ruisánchez I., Boqué R., Rius F. X. Estimating the uncertainty of binary test results to assess their compliance with regulatory limits / Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 455. N 2. P. 267 – 275. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01604-X
- Macarthur R., von Holst C. A protocol for the validation of qualitative methods of detection / Anal. Methods. 2012. Vol. 4. P. 2744 – 2754. DOI: 10.1039/c2ay05719k
- Смирнова С. А., Бебешко Г. И., Любецкая И. П. и др. Вероятностная оценка пригодности судебно-экспертной методики «Микроскопическое исследование текстильных волокон» / Теория и практика судебной экспертизы. 2019. Т. 14. № 2. С. 92 – 99. DOI: 10.30764/1819-2785-2019-14-2-92-99
- Бебешко Г. И., Любецкая И. П., Омелянюк Г. Г., Усов А. И. Методические подходы к расчету основных параметров валидации судебно-экспертных методик / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 4. С. 66 – 74. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-4-66-74
- Smith A. M., Neal T. M. S. The distinction between discriminability and reliability in forensic science / Sci. Justice. 2021. Vol. 61. P. 319 – 331. DOI: 10.1016/j.scijus.2021.04.002
- Руководство ЕВРАХИМ/С CG4. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2021. — 158 с. https://www.eurachem.org/images/stories/Gukles/pdf/QUAM2012_P1_RU.pdf (дата обращения 28.09.2022).
- Международный словарь по метрологии. — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 82 с.
- Пучков В. А. Основные физические и механические свойства волокон (технологические характеристики) / Криминалистическое исследование волокнистых материалов и изделий из них. Вып. 2. Исследование текстильных волокон: метод. пособие для экспертов. — М.: ВНИИСЭ, 1983. С. 182 – 202.
- Пучков В. А. Система методов исследования текстильных волокон в судебной экспертизе / Криминалистическое исследование волокнистых материалов и изделий из них. Вып. 2. Исследование текстильных волокон: метод. пособие для экспертов. — М.: ВНИИСЭ, 1983. С. 203 – 225.
- Пучков В. А., Сергаева Г. А. Экспертное исследование природных волокон / Криминалистическое исследование волокнистых материалов и изделий из них. Вып. 2. Исследование текстильных волокон: метод. пособие для экспертов. — М.: ВНИИСЭ, 1983. С. 226 – 260.
- Пучков В. А., Чернов В. П. Экспертное исследование химических волокон / Криминалистическое исследование волокнистых материалов и изделий из них. Вып. 2. Исследование текстильных волокон: метод. пособие для экспертов. — М.: ВНИИСЭ, 1983. С. 260 – 306.
- Faber N. M., Boqué R., Rius F. X. On the calculation of decision limits in doping control / Accred. Quality Assur. 2006. Vol. 11. N 10. P. 536 – 538. DOI: 10.1007/s00769-006-0196-7
- Решетняк Е. А., Никитина Н. А., Холин Ю. В. и др. О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа / Вест. Харьковского нац. ун-та. Химия. 2003. Вып. 10(33). № 596. С. 90 – 98.

REFERENCES

- GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1 – 6. — Moscow: IPK Izd. standartov, 2002 [in Russian].
- RMG-61–2010. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 59 p. [in Russian].
- GOST ISO/IEC 17025–2019. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2021. — 26 p. [in Russian].

4. GOST R 8.563–2009. The state system of ensuring the uniformity of measurements. Measurement techniques (methods). — Moscow: Standartinform, 2019. — 16 p. [in Russian].
5. **Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G.** Chemical test methods of analysis. — Moscow: Editorial URSS, 2002. — 304 p. [in Russian].
6. **Ostrovskaya V. M., Zaporozhets O. A., Budnikov G. K., Chernavskaya N. M.** Water. Indicator systems. — Moscow: FGUP VTII, 2002. — 266 p. [in Russian].
7. **Vershinin V. I.** Methodology of computer-assisted identification of substances using information retrieval systems / Zh. Anal. Khimii. 2000. Vol. 55. N 5. P. 468 – 475 [in Russian]. DOI: 10.1007/BF02757475
8. **Mil'man B. L.** Introduction to forensic identification. — St. Petersburg: VVM, 2008. — 179 p. [in Russian].
9. **Milman B. L.** Identification of chemical compounds / TrAC, Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 6. P. 493 – 508. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.013
10. **Mil'man B. L., Konopel'ko L. A.** Uncertainty of qualitative chemical analysis: General Methodology and binary test methods / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 12. P. 1128 – 1141. DOI: 10.1023/B: JANC.0000049712.88066.e7
11. **Vershinin V. I.** A priori method of evaluating uncertainties in qualitative chromatographic analysis: (probabilistic approach) / Accred. Quality Assur. 2004. Vol. 9. N 7. P. 415 – 418. DOI: 10.1007/s00769-004-0815-0
12. **Panteleimonov A. V., Nikitina N. A., Reshetnyak E. A., et al.** Binary response procedures of qualitative analysis: methodological characteristics and calculation aspects / Metod. Ob"ekty Khim. Analiza. 2008. Vol. 3. N 2. P. 128 – 146 [in Russian].
13. **Ellison S. L. R., Fearn T.** Characterizing the performance of qualitative analytical methods: Statistics and terminology / TrAC, Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 19. N 6. P. 468 – 476. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.007
14. **Rios A., Téllez H.** Reliability of binary analytical response / TrAC, Trends Anal. Chem. 2005. Vol. 24. N 10. P. 509 – 515. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.012
15. **Trullols E., Ruisachez I., Rius F. X., Huguet J.** Validation of qualitative methods of analysis that use control samples / TrAC, Trends Anal. Chem. 2004. Vol. 23. N 2. P. 137 – 145. DOI: 10.1016/j.trac.2005.03.007
16. **Pulido A., Ruisánchez I., Boqué R., Rius F. X.** Uncertainty of results in routine qualitative analysis / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 647 – 654. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01104-X
17. **Pulido A., Ruisánchez I., Boqué R., Rius F. X.** Estimating the uncertainty of binary test results to assess their compliance with regulatory limits / Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 455. N 2. P. 267 – 275. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01604-X
18. **Macarthur R., von Holst C.** A protocol for the validation of qualitative methods of detection / Anal. Methods. 2012. Vol. 4. P. 2744 – 2754. DOI: 10.1039/c2ay05719k
19. **Smirnova S. A., Bebeshko G. I., Lyubetskaya I. P., et al.** Probability-Based Validation of the Forensic Method “Microscopic Analysis of Textile Fibers” / Teor. Prakt. Sud. Ékspert. 2019. Vol. 14. N 2. P. 92 – 99 [in Russian]. DOI: 10.30764/1819-2785-2019-14-2-92-99
20. **Bebeshko G. I., Lyubetskaya I. P., Omel'yanyuk G. G., Usov A. I.** Methodological Approaches to Calculating Key Validation Parameters of Forensic Methods / Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 14. P. 1385 – 1392. DOI: 10.1134/S0020168521140028
21. **Smith A. M., Neal T. M. S.** The distinction between discriminability and reliability in forensic science / Sci. Justice. 2021. Vol. 61. P. 319 – 331. DOI: 10.1016/j.scijus.2021.04.002
22. EUACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. http://eurachem2011.fc.ul.pt/pdf/QUAM2011_DIS1.pdf (accessed September 28, 2022).
23. International vocabulary of metrology. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2010. — 82 p. [in Russian].
24. **Puchkov V. A.** The main physical and mechanical properties of fibers (technological characteristics) / Forensic analysis of fibers and products from fibers. Issue 2. Textile fibers examination: Handbook for experts. — Moscow: VNIISÉ, 1983. P. 182 – 202 [in Russian].
25. **Puchkov V. A.** The system of research methods for textile fibers in forensic expertise / Forensic analysis of fibers and products from fibers. Issue 2. Textile fibers examination: Handbook for experts. — Moscow: VNIISÉ, 1983. P. 203 – 225 [in Russian].
26. **Puchkov V. A., Sergaeva G. A.** Expert examination of natural fibers / Forensic analysis of fibers and products from fibers. Issue 2. Textile fibers examination: Handbook for experts. — Moscow: VNIISÉ, 1983. P. 226 – 260 [in Russian].
27. **Puchkov V. A., Chernov V. P.** Expert examination of chemical fibers / Forensic analysis of fibers and products from fibers. Issue 2. Textile fibers examination: Handbook for experts. — Moscow: VNIISÉ, 1983. P. 260 – 306 [in Russian].
28. **Faber N. M., Boqué R., Rius F. X.** On the calculation of decision limits in doping control / Accred. Quality Assur. 2006. Vol. 11. N 10. P. 536 – 538. DOI: 10.1007/s00769-006-0196-7
29. **Reshetnyak E. A., Nikitina N. A., Kholin Yu. V., et al.** On reliable assessment of metrological characteristics of test analysis / Vestn. Kharkov. Univ. Khimiya. 2003. Issue 10 (33). N 596. P. 90 – 98 [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/10.26896/1028-6861-2022-88-12-28-35>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ γ -ОБЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ МАРОК НА ПРОДУКТЫ ЕЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ

© Борис Григорьевич Ершов, Вадим Борисович Комаров,
Сергей Алексеевич Кулюхин, Александр Федорович Селиверстов*,
Вера Николаевна Бондарева

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4; *e-mail: alex_sel@bk.ru

*Статья поступила 8 июня 2022 г. Поступила после доработки 6 июля 2022 г.
Принята к публикации 17 октября 2022 г.*

Обработка целлюлозы ионизирующим излучением (γ -квантами, ускоренными электронами) позволяет уменьшать ее молекулярную массу, изменять молекулярно-массовое распределение, повышать реакционную способность к этерификации и влиять на другие физико-химические характеристики. Приобретенные свойства в свою очередь дают возможность получать из целлюлозы эфиры с заданными качествами. В работе представлены результаты исследования влияния γ -облучения целлюлозы промышленных марок на продукты ее этерификации — лаковые коллоксилины и ксантогенаты. Установлено, что γ -облучение дозами 3 – 5 кГр, предшествующее мерсеризации, приводит к увеличению реакционной способности полимера в реакции ксантогенирования более чем на 30 %. При облучении дозами 20 и 30 кГр получены нитропроизводные, по своим техническим характеристикам (условной вязкости и содержанию азота) соответствующие коллоксилинам разных марок. Показано, что при получении коллоксилинов стадии предгидролиза и уменьшения вязкости нитроцеллюлозы при обработке ее в автоклавах могут быть исключены. Возможно также существенное снижение расхода сероуглерода в технологии получения ксантогенатов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки оптимальных режимов и критериев показателей радиационной предобработки целлюлоз различных марок при нитрации и ксантогенировании на основе изменений их физико-химических свойств с помощью γ -облучения.

Ключевые слова: целлюлоза; γ -облучение; характеристическая вязкость; капиллярная впитываемость; этерификация; ксантогенирование; ксантогенаты; нитрация; лаковые коллоксилины.

STUDY OF THE EFFECT OF γ -IRRADIATION OF INDUSTRIAL GRADE CELLULOSE ON THE PRODUCTS OF ITS ESTERIFICATION

© Boris G. Ershov, Vadim B. Komarov, Sergey A. Kulyukhin,
Alexandr F. Seliverstov*, Vera N. Bondareva

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS (IPCE RAS), 31, korp. 4, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia; *e-mail: alex_sel@bk.ru

Received June 8, 2022. Revised July 6, 2022. Accepted October 17, 2022.

Treatment of cellulose with ionizing radiation (γ -rays, accelerated electrons) provides the possibility to reduce its molecular weight, change the molecular weight distribution, increase the esterification reactivity

and affect other physical and chemical characteristics. The acquired properties, in turn, make it possible to obtain then esters with the desired characteristics. We present the results of studying the effect of γ -irradiation of industrial grades of cellulose on the esterification products, i.e., lacquer colloxylin and xanthogenates. It is found that γ -irradiation at a dose of 3 – 5 kGy prior to mercerization leads to an increase in the reactivity of the polymer in the reaction of xanthogenation by more than 30%. Nitro derivatives corresponding to the technical characteristics (conditional viscosity and nitrogen content) of colloxylin of different grades were obtained by irradiation at a dose of 20 and 30 kGy. It is shown that the stages of prehydrolysis and reduction of nitrocellulose viscosity during its treatment in autoclaves can be excluded when producing colloxylin. It appeared possible to reduce significantly the consumption of carbon disulfide in the technology of xanthocarbon production. The results obtained can be used in developing optimal modes and performance criteria for radiation pretreatment of cellulose of different grades during nitration and xanthogenation proceeding from changes in their physical and chemical properties upon γ -irradiation.

Keywords: cellulose; γ -irradiation; characteristic viscosity; capillary absorbency; esterification; xanthogenation; xanthogenates; nitration; lacquer colloxylin.

Введение

Целлюлозы различного происхождения (хлопковая, древесная, микробная и др.) обладают существенно отличными свойствами, поэтому так важны методы и средства их унификации для получения материалов с заданными техническими характеристиками. Отметим, что в технологиях переработки химическая модификация целлюлозы получила наиболее широкое применение [1].

Используемые методы, как правило, многостадийны, требуют применения разнообразных химических реагентов в условиях высоких температур и экологически опасны. Методы радиационной обработки, главная особенность которых — способность радиации осуществлять физико-химические преобразования в объеме материала при комнатной температуре, напротив, лишены недостатков, свойственных химическим подходам.

Обработка целлюлозы ионизирующим излучением (γ -квантами, ускоренными электронами) позволяет влиять на широкий круг ее свойств. Так, в частности, она дает возможность уменьшать молекулярную массу, изменять молекулярно-массовое распределение (ММР), повышать растворимость в различных средах и реакционную способность к этерификации, а также влиять на морфологию и другие физико-химические характеристики. С помощью приобретенных свойств в свою очередь можно унифицировать исходные целлюлозы и получать из них эфиры с заданными характеристиками [2 – 6].

Цель работы — исследование модификации технологических характеристик целлюлозы при ее облучении ионизирующим излучением.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали хлопковую целлюлозу Ферганского целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК) (кипа и папка), а также древесную сульфитную

целлюлозу Байкальского ЦБК (папка). Технологические показатели определяли для исходной и γ -облученной целлюлозы.

Влажность целлюлозы определяли высушиванием при $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы (ГОСТ 16932–93, ИСО 638–78), содержание α -фракции — в 17,5 %-ном растворе гидроксида натрия с учетом требований технических условий для хлопковой целлюлозы. Для целлюлозы Ферганского ЦБК определяли также смачиваемость. Капиллярную впитываемость целлюлозы оценивали методом Клемма. Характеристическую вязкость и степень полимеризации материала определяли в кадоксеновых растворах (ГОСТ 12602–93, ГОСТ 25438–82).

Облучение целлюлозы проводили на опытно-промышленной γ -установке КУ-500 (диаметр облучаемого объема — 0,6, высота радиально расположенных источников γ -излучения — 1 м). Мощность дозы по бихроматному дозиметру составляла 36 кГр/ч, что исключало сколько-нибудь значительный разогрев материала за время облучения.

Для облучения целлюлозы сформировали пять квадратных пакетов образцов со стороной 30 см, состоящих из целлюлоз Ферганского и Байкальского ЦБК. Внутри целлюлозных пакетов для контроля поглощенной дозы помещали стандартные пленочные дозиметры типа СО ПД(Ф) Р-5/50.

Чтобы исключить прямое влияние кислорода и озона на облучаемую целлюлозу, пакеты перед облучением запаивали в полиэтилен. Облучение осуществляли без доступа воздуха в интервале поглощенных доз 10 – 50 кГр (шаг — 10 кГр).

Нитрацию исходной и облученной целлюлозы и стабилизацию нитроэфиров, полученных из целлюлозы различных марок, проводили в режиме получения коллоксилинов. Состав нитрующей смеси, %: HNO_3 — $23,5 \pm 0,4$, H_2SO_4 — $59,9 \pm 0,4$, H_2O — $16,6 \pm 0,1$. Модуль — 1/40, время нитрации при температуре 30°C — 30 мин. После-

дующую стабилизацию осуществляли путем кислой варки в автоклаве в растворе H₂SO₄ (концентрация — 0,2 %, температура — 135 °С, время — 15 мин). Далее определяли содержание связанного азота и другие характеристики нитроэфиров исходных и облученных целлюлоз [7, 8]. Полученные данные обрабатывали с использованием программы Origin 7.0.

Технологические показатели для радиационной предобработки целлюлозы при получении ее эфиров приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Установленные значения характеристической вязкости и рассчитанные по ним степени полимеризации исходной и γ-облученной целлюлоз исследуемых марок представлены в табл. 2.

Для получения нитроцеллюлозы различной вязкости предпочтительнее использовать целлюлозы, облученные дозами 10, 20 и 30 кГр [5, 6]. Низковязкие целлюлозы, облученные дозой 40 кГр и выше, могут быть использованы, по-видимому, для получения коллоксилинов полусекундной вязкости и «порошковой» целлюлозы. При этом в технологической цепочке измельчить их при подготовке к получению эфиров будет тем легче, чем выше поглощенная доза, поскольку снижение степени полимеризации целлюлозы до

200, как правило, соответствует не менее чем четырехкратному снижению ее механической прочности [9, 10].

Радиационная деструкция целлюлозы, протекающая при поглощенных дозах ионизирующего излучения 20 кГр и более, описывается уравнением:

$$\frac{1}{P_V} = \frac{6,24 \cdot 10^{18} mG(S)D}{2N_A} \cdot 10^2 + \frac{U^0 + 1}{2P_V^0} = BD + A, \quad (1)$$

где P_V — средневязкостная степень полимеризации целлюлозы после облучения; $6,24 \cdot 10^{18}$ — коэффициент пересчета поглощенной дозы из кГр в эВ/г; m — молекулярная масса мономерного фрагмента целлюлозы; $G(S)$ — радиационно-химический выход разрывов главной цепи полимера (выход деструкции); D — поглощенная доза; N_A — число Авогадро; U^0 — коэффициент неоднородности Шульца для необлученной целлюлозы; P_V^0 — средневязкостная степень полимеризации необлученной целлюлозы.

В табл. 3 приведены константы A , B для уравнения (1), рассчитанные по данным табл. 2, и значения радиационно-химических выходов деструкции G целлюлозы (R — коэффициент линейной корреляции).

Таблица 1. Технологические показатели для радиационной предобработки целлюлозы при получении эфиров (числитель — продольное (машинное) направление, знаменатель — поперечное направление)

Table 1. Technological indicators for radiation pretreatment of cellulose in the production of esters (numerator — longitudinal (machine) direction, denominator — transverse direction)

Показатель	Целлюлоза		
	Ферганский ЦБК (кипа)	Байкальский ЦБК (папка)	Ферганский ЦБК (папка)
Поверхностная плотность, г/см ²	—	0,7	0,35
Влажность, %	6,0	9,2	6,0
α-Целлюлоза, %	98,8	92,6	98,8
Смачиваемость, г	123	—	—
Капиллярная впитываемость, мм	—	116/112	129/129

Таблица 2. Характеристическая вязкость, дл/г (числитель), и степень полимеризации исходной и γ-облученной целлюлоз (знаменатель)

Table 2. The characteristic viscosity, dl/g (numerator) and the degree of polymerization of original and γ-irradiated cellulose (denominator)

Поглощенная доза, кГр	Целлюлоза		
	Байкальский ЦБК (папка)	Ферганский ЦБК (кипа)	Ферганский ЦБК (папка)
0	3,2039/667	4,8540/1037	5,0627/1085
9,7	1,8789/378	2,5655/526	2,6737/550
19,0	1,5341/305	2,1720/441	2,0594/417
29,8	1,1580/226	1,8145/364	1,6999/340
42,0	1,0866/211	1,4300/283	1,3912/274
50,9	1,0195/197	1,3513/266	1,2729/250

Видно, что целлюлоза Ферганского ЦБК различных типов по исходной степени полимеризации и характеристикам эффективности радиационной деструкции различается несущественно. Вероятно, это объясняется тем, что образцы имеют единый источник сырья и производятся по единой технологии.

Целлюлоза Байкальского ЦБК деградирует при действии ионизирующей радиации более интенсивно по сравнению с ферганской. Существенно более широкий доверительный интервал значений показателя радиационно-химического выхода деструкции для этой марки целлюлозы может быть обусловлен неоднородностью ее химических, молекулярно-массовых, морфологических и структурных характеристик.

Зависимость (1) указывает на возможность получения целлюлоз Ферганского и Байкальского ЦБК и их эфиров с заданными (унифицированными) вязкостными характеристиками по радиационной технологии. Это следует также из прямой дозовой зависимости, описываемой (1), для нитропроизводных, полученных из облученных образцов [5]. При этом зависимости степени полимеризации высоко- и низкоазотных коллоксилинов, полученных из облученной хлопковой и древесной сульфитной целлюлозы, от поглощенной дозы удовлетворительно описываются следующим уравнением [5]:

$$\frac{1}{P_w^r} - \frac{1}{P_w^0} = (k + m\tau)D + K_{\text{эф}}^0 \tau = aD + b, \quad (2)$$

где P_w^0, P_w^r — среднемассовые степени полимеризации исходной целлюлозы и эфиров, полученных из исходной и облученной целлюлоз; k — коэффициент эффективности радиационной деструкции, имеющий одинаковое значение для целлюлозы различных промышленных марок; m — эмпирический коэффициент, характеризующий рост скорости гидролитической деструкции целлюлозы в процессе нитрования с увеличением поглощенной в ней дозы излучения и зависящий от состава нитрующей смеси; τ — время нитрования облученной целлюлозы; D — поглощенная доза ионизирующего излучения; $K_{\text{эф}}^0$ — эффективная константа скорости гидролити-

ческой деструкции необлученной целлюлозы в процессе нитрации; a, b — полуэмпирические коэффициенты.

Отметим, что уравнение (2) применимо и для различных используемых нитрующих смесей.

На основе (2) можно сформулировать условие направленного регулирования характеристической вязкости нитропроизводных целлюлозы ($[\eta] = 0,01P_w$) и, следовательно, их условной вязкости в процессе получения с использованием методов радиационной технологии.

Глубина снижения вязкости нитроэфиров и изменение степени полимеризации при радиационной предобработке целлюлозы зависят от типа целлюлозы и состава нитрующей смеси. Воздействием ионизирующего излучения на целлюлозу можно эффективно регулировать степени полимеризации и вязкость получаемых из нее нитроэфиров [5, 6], что дает возможность исключить из технологической цепочки обычно применяемый метод снижения вязкости нитроцеллюлозы обработкой ее в автоклавах. При этом содержание азота, стойкость и другие физико-химические характеристики получаемых нитроцеллюлоз удовлетворяют требованиям существующих технических условий [5, 11].

Таким образом, с помощью радиационной предобработки хлопковой и древесной целлюлоз можно унифицировать молекулярно-массовые, вязкостные и иные физико-химические характеристики нитропроизводных, получаемых из облученной целлюлозы.

Приобретенные свойства целлюлоз после их облучения позволяют получать нитроэфиры и композиции на их основе с улучшенными качествами. Установлено, что нитроэфиры из предварительно облученной целлюлозы имеют достаточно однородное ММР. Так, коэффициент неоднородности Шульца не превышает 0,1 для нитропроизводных хлопковой целлюлозы и 0,4 для нитроэфиров древесной целлюлозы. Потери массы эфира в результате растворения его низкомолекулярной части в нитрующих смесях не превышают 10 % [12]. Это, в свою очередь, заметно улучшает физико-механические характеристики собственно эфиров и их пластифицированных композиций.

Таблица 3. Расчетные коэффициенты A, B и значения радиационно-химических выходов деструкции G образцов целлюлозы

Table 3. Calculated coefficients A, B and the values of radiation-chemical degradation yields G of cellulose samples

Целлюлоза	A	$B, \times 10^{-5}$	R	G
Ферганский ЦБК (кипа)	$0,00134 \pm 0,000179133$	$4,91524 \pm 0,478589$	0,991	$5,7 \pm 0,55$
Ферганский ЦБК (папка)	$0,00143 \pm 0,00008672$	$5,12954 \pm 0,231689$	0,998	$5,9 \pm 0,3$
Байкальский ЦБК (папка)	$0,0025 \pm 0,0047271$	$5,30202 \pm 1,26295$	0,95	$6,12 \pm 1,4$

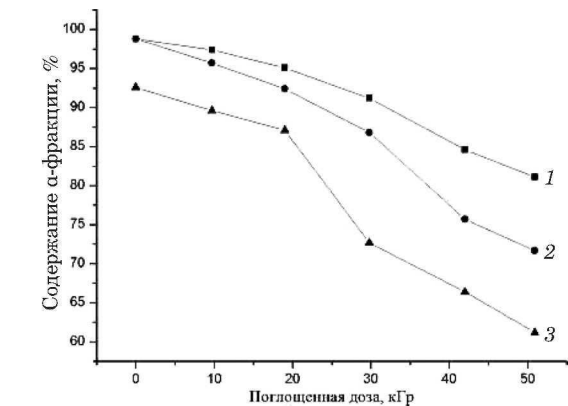


Рис. 1. Зависимость содержания α-фракции в γ-облученной целлюлозе от поглощенной дозы: 1, 2 — целлюлоза Ферганского ЦБК (кипа и папка); 3 — целлюлоза Байкальского ЦБК (папка)

Fig. 1. Dependence of the α-fraction content in the γ-irradiated cellulose on the absorbed dose: 1, 2 — pulp from Fergana Pulp and Paper Mill (bale and folder); 3 — pulp from the Baikalsk Pulp and Paper Mill (folder)

Повышение однородности получаемых нитроэфиров обуславливает наличие максимума предела прочности их композиций при разрыве и модуля Юнга композиции при достижении степени полимеризации 300 – 400. Аналогичная картина наблюдается и для пластифицированных композиций на основе нитроэфиров древесной целлюлозы.

На рис. 1 представлено изменение содержания α-фракции с ростом поглощенной дозы при облучении исследуемых образцов. Видно, что при увеличении поглощенной дозы содержание α-фракции в целлюлозе монотонно убывает. С ростом поглощенной дозы γ-излучения до 50 кГр снижение содержания α-фракции составляет, %: от 98,8 до 71,7 и от 98,8 до 81,1 — для целлюлозы Ферганского ЦБК (папка и кипа соответственно); от 92,6 до 61,2 — для целлюлозы Байкальского ЦБК (папка).

Исследования изменения молекулярно-массовых параметров щелочной целлюлозы и раство-

римой низкомолекулярной фракции для последовательного процесса γ-облучения и мерсеризации в интервале поглощенных доз 30 – 100 кГр показали, что растворение облученной целлюлозы при ее мерсеризации происходит аддитивно в соответствии с изменением ММР [13]. Кроме того, щелочная целлюлоза, полученная из облученного полимера, обладает повышенной однородностью. Вместе с тем из характера дозовой зависимости убыли массы облученной целлюлозы при ее мерсеризации следует, что в раствор переходит около 80 % окисленных соединений. Установлен оптимальный интервал поглощенных доз для радиационной предобработки целлюлозы к процессу ксантогенирования. γ-Облучение дозами 3 – 5 кГр, предшествующее мерсеризации, приводит к увеличению реакционной способности полимера в реакции ксантогенирования более чем на 30 %.

Заметим, что интенсивность снижения содержания α-фракции в целлюлозе с ростом поглощенной дозы при обработке ионизирующим излучением индивидуальна для каждой марки и партии. Уменьшение содержания α-фракции при облучении целлюлозы происходит в соответствии с изменением ее ММР [13].

В табл. 4 приведены результаты определения капиллярной впитываемости исходных и γ-облученных образцов целлюлозы.

Видно, что капиллярная впитываемость для облученной целлюлозы Ферганского ЦБК не зависит от поглощенной дозы (интервал 10 – 50 кГр) и направления относительно волокон. Ее значение составляет $132,8 \pm 2,3$ и $133,0 \pm 2,4$ мм при испытаниях в продольном (машинном) и поперечном направлениях соответственно. Для целлюлозы Байкальского ЦБК капиллярная впитываемость имеет тенденцию к снижению (от 116 до 85 — продольное (машинное) направление и от 112 до 77 мм — поперечное направление) при увеличении поглощенной дозы с 10 до 50 кГр.

Таблица 4. Результаты определения капиллярной впитываемости, мм, исходных и γ-облученных образцов целлюлозы

Table 4. Results of determining the capillary absorbency (mm) of the initial and γ-irradiated cellulose samples

Поглощенная доза, кГр	Байкальский ЦБК (папка)		Ферганский ЦБК (папка)	
	Продольное (машинное) направление	Поперечное направление	Продольное (машинное) направление	Поперечное направление
0	116	112	129	129
9,7	106	106	134	136
19,0	101	108	134	133
29,8	72	87	134	135
42,0	85	71	135	132
50,9	85	77	131	133

Отметим, что смачиваемость целлюлозы Ферганского ЦБК (кипа) в интервале 10 – 50 кГр практически не зависит от поглощенной дозы ионизирующего излучения. Ее среднее значение составляет $120,8 \pm 1,5$ г и очень близко к «заводскому» значению (123 г).

Структурно-морфологические характеристики облученной целлюлозы и растительной ткани, по крайней мере до поглощенных доз в 100 кГр, практически не меняются [14, 15]. Поэтому повышение реакционной способности для облученной хлопковой целлюлозы (кипа), наблюдаемое в нитрующих смесях различного состава, связано, наиболее вероятно, с повышением ее солубилизации в сильноокислых нитрующих смесях. Это происходит вследствие накопления в ней окисленных (карбонильных и карбоксильных) групп и «слабых» связей [16, 17], усиливающих гидролитическое расщепление целлюлозы и тем самым увеличивающих ее доступность в процессе нитрации.

Дозовая зависимость капиллярной впитываемости древесной целлюлозы Байкальского ЦБК не строго монотонна. Наблюдается слабый минимум при дозах 30 (продольное направление) и 40 кГр (поперечное) (см. табл. 4). После минимума показатель капиллярной впитываемости несколько возрастает. Возможно, это связано с солубилизацией целлюлозы уже в практически нейтральной среде вследствие увеличения окисления и образования слабых связей с ростом поглощенной дозы.

Содержание азота в нитроцеллюлозе, полученной из облученной дозами 20 и 30 кГр целлюлозы при ее получасовой нитрации в режиме получения коллоксилина, снижается со 190 до 187,4 (папка Ферганского ЦБК) и со 178,0 до 174,8 мл NO/г (папка Байкальского ЦБК). По-видимому, этот эффект вызван понижением капиллярной впитываемости целлюлозы после облучения.

Заметим, что при получасовой нитрации исходной и облученной дозой 10 кГр целлюлоз в продукте присутствуют непронитрованные (нерастворимые в органических растворителях) час-

тицы. При более высокой дозе (20 – 30 кГр) подобные частицы отсутствуют. Это подтверждает вывод о возможности солубилизации окисленной при γ -облучении целлюлозы в нитрующих смесях различного состава и повышении реакционной способности к нитрации в диффузионной области.

При нитрации целлюлозы в течение 30 мин в процессе получения пиро- и коллоксилинов из исходной и облученной целлюлоз различных марок непронитрованных частиц не наблюдалось, что связано, вероятно, с уменьшением HNO_3 (с 30 – 43 до 23,5 %) и некоторым увеличением количества H_2O (с 12,5 – 13,5 до 16,6 %) в нитрующей смеси [5, 6, 12]. Это могло отрицательно сказаться на динамике нитрации в диффузионной области.

Можно заключить, что в технологии получения коллоксилинов для подготовки целлюлозы различных марок к нитрации (см. табл. 1) оптимален интервал поглощенных доз 20 – 30 кГр.

В табл. 5 приведены технические характеристики нитропроизводных, полученных из γ -облученных целлюлоз при их получасовой нитрации.

Видно, что условная вязкость нитропроизводных составила 1,7, 3,15 и 6,7 °Э для целлюлоз Байкальского и Ферганского ЦБК (папка и кипа) соответственно. То есть при синтезе нитропроизводных из облученной целлюлозы получаются эфиры с пониженной вязкостью (примерно в 2 и 3 раза для целлюлоз папки и кипы Ферганского ЦБК) [6].

Кроме того, представленные данные показывают, что при нитрации облученной целлюлозы можно получить удовлетворительные коллоксилины без предварительной гидролитической обработки целлюлозы и последующей обработки нитроцеллюлозы в автоклавах для снижения ее вязкости. Коллоксилины других марок, равно как и пироксилины, можно также получить из облученной целлюлозы, варьируя состав нитрующей смеси, время нитрации и поглощенную дозу [5].

Целлюлоза, облученная дозой 20 кГр и выше, имеет ММР, близкое к наиболее вероятному, а

Таблица 5. Технические характеристики нитропроизводных

Table 5. Technical characteristics of the nitro derivatives

Целлюлоза	Поглощенная доза, кГр	Технические характеристики нитропроизводных		Соответствие марке коллоксилина
		Содержание азота, мл NO/г	Условная вязкость, °Э	
Байкальский ЦБК (папка)	19,0	174,8	1,34	Лакомастичный (ЛМ)
	29,8	178,0	1,30	
Ферганский ЦБК (папка)	19,0	187,4	1,60	Лаковый средневязкий (СВ)
	29,8	190,0	1,50	
Ферганский ЦБК (кипа)	19,0	190,0	2,30	Пороховой (Н)
	29,8	185,4	1,90	

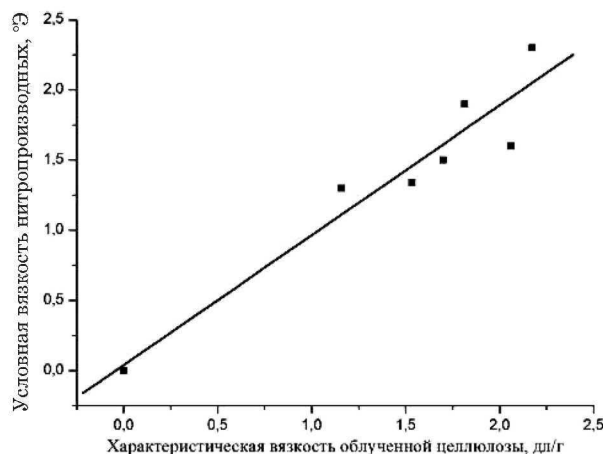


Рис. 2. Зависимость условной вязкости нитропроизводных от характеристической вязкости γ -облученной целлюлозы дозами 20 и 30 кГр

Fig. 2. Dependence of the conditional viscosity of the obtained nitro derivatives on the characteristic viscosity of the γ -irradiated pulp at dose of 20 and 30 kGy

полученная из нее нитроцеллюлоза — близкое к однородному [4, 5]. Различие вызвано гидролизом и уносом в реакционную смесь низкомолекулярной части полимера и олигомерных продуктов в процессах нитрации и стабилизации. Зависимость условной вязкости нитроцеллюлозы от характеристической вязкости облученной целлюлозы должна представлять собой прямую линию вне зависимости от типа, марки и партии использованной для нитрации облученной целлюлозы. Приведенная на рис. 2 зависимость, построенная по данным табл. 5 и 2 для γ -облученной целлюлозы исследуемых марок и партий, показывает, что в целом это достаточно точно выполняется.

С коэффициентом корреляции $R = 0,95365$ зависимость (см. рис. 2) отвечает следующему эмпирическому уравнению:

$$\eta = (0,03994 \pm 0,21424) + (0,92551 \pm 0,13061)[\eta] = K[\eta], \quad (3)$$

где η — условная вязкость нитропроизводных целлюлозы; $[\eta]$ — характеристическая вязкость облученной целлюлозы, определенная по вязкости растворов в кадоксене.

Видно, что изменение условной вязкости нитропроизводных на 91 % определяется изменением характеристической вязкости облученной целлюлозы ($R^2 = 0,90945$) [8]. Это указывает на возможность унификации по вязкости нитроцеллюлозных продуктов путем их облучения ионизирующим излучением при фиксированном составе нитрующей смеси и одинаковом способе стабилизации.

Заключение

Проведенные исследования подтверждают эффективность методов радиационной химии и технологии в оптимизации показателей целлюлозы при получении из нее нитроэфиров и ксантогенатов. Обработка целлюлозы ионизирующим излучением (γ -квантами, ускоренными электронами) позволяет уменьшать ее молекулярную массу, менять ММР, повышать реакционную способность к этерификации и влиять на другие физико-химические характеристики. Получены значения характеристической вязкости и степени полимеризации исходной и облученной хлопковой целлюлозы Ферганского ЦБК (кippy и папки) и древесной сульфитной целлюлозы Байкальского ЦБК (папки). Обоснованы условия радиационной обработки для унификации целлюлоз применительно к условиям их этерификации. Показано, что зависимость уменьшения содержания α -фракции с ростом дозы индивидуальна для целлюлоз различных марок. Поэтому получение эфиров в щелочных средах (ксантогенирование) с повышением реакционной способности целлюлозы на 30 % и без потери массы реализуется при поглощенной дозе 3 – 5 кГр, а оптимальная доза для подготовки целлюлозы к ее нитрации для получения коллоксилинов составляет 20 – 30 кГр. При этом потеря массы нитроэфира в результате растворения его низкомолекулярной фракции не превышает 10 %. Полученные уравнения количественной взаимосвязи между характеристической вязкостью облученной целлюлозы и условной вязкостью ее нитропроизводных для разных типов целлюлозного сырья указывают на возможность унификации нитропроизводных по вязкости при получении их из облученной целлюлозы. Нитропроизводные из облученной целлюлозы (дозы 20 и 30 кГр) по своим техническим характеристикам (условной вязкости и содержанию азота) соответствуют коллоксилинам марок Н, Л, СВ и ЛМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров В. А., Валишина З. Т., Матухин Е. Л., Костюко А. В. Модификация нитратов целлюлозы и материалов на их основе. — Казань: Казанский национальный исследовательский университет, 2019. — 124 с.
2. Ficher K., Goldberg W., Wilke M. Strahlenvorbehandlung von Zellstoff für die Regeneratfaserherstellung / Lenzinger Berichte. 1985. Vol. 59. P. 32 – 39.
3. Ficher K., Goldberg W. Changes in lignin and cellulose by irradiation / Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1987. Vol. 12. N 1. P. 303 – 322. DOI: 10.1002/masy.19870120115
4. Сокира А. Н., Белашева Т. П., Сизова Т. Ю. и др. Влияние γ -облучения на качество сульфитных высокомолекулярных целлюлоз / Химические волокна. 1988. № 1. С. 30 – 31. DOI: 10.1007/BF00544761

5. Комаров В. Б., Самуйлова С. Д., Кирсанова Л. С. и др. Получение нитроэфиров из облученной целлюлозы / Жур. приклад. химии. 1993. Т. 66. Вып. 2. С. 393 – 399. DOI: 10.1134/S0023119319010066
6. Мальчевский В. А., Ершов Б. Г., Бабекина Л. З. и др. Некоторые особенности радиационно-химических превращений в γ -облученной целлюлозе / I Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных» тезисы докладов. — Чолпон-Ата: Илим, 1991. С. 85 – 98.
7. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. — М.: Экология, 1991. — 320 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
9. Комаров В. Б., Львов М. Ю., Львов Ю. Н. и др. О регенерации целлюлозной изоляции обмоток силовых трансформаторов с длительными сроками эксплуатации / Электрические станции. 2004. № 6. С. 63 – 67.
10. Бондарева В. Н., Комаров В. Б., Селиверстов А. Ф. и др. Радиационно-химическая деструкция бумажной изоляции силовых трансформаторов / Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 3. С. 237 – 238. DOI: 10.1007/s10733-005-0040-3
11. Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Бондарева В. Н. и др. Физико-химические аспекты радиационной технологии получения multifunctional lacquer colloxylin for coatings for various purposes / Температуроустойчивые функциональные покрытия: труды всероссийского совещания. — СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. С. 38 – 41.
12. Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Самуйлова С. Д. и др. Использование методов радиационной технологии в процессах получения нитроэфиров целлюлозы / II Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных»: тезисы докладов. — Чолпон-Ата: Илим, 1991. С. 111 – 113.
13. Komarov V. B., Seliverstov A. F., Lagunova Yu. O., et al. Changes in the Physicochemical Characteristics of Cellulose upon Its γ -Irradiation and the Subsequent Mercerization / High Energy Chemistry. 2019. Vol. 57. N 1. P. 66 – 70. DOI: 10.1134/S0018143919010065
14. Секушин Н. А., Кочева Л. С., Демин В. А. Количественный рентгено-структурный анализ модифицированных целлюлоз / Химия растительного сырья. 1999. № 1. С. 59 – 64.
15. Комаров В. Б., Марышова Н. С., Селиверстов А. Ф. и др. Использование энергии ионизирующих излучений в производстве съедобных дереворазрушающих грибов / Экологические системы и приборы. 2000. № 9. С. 27 – 33.
16. Neiman M. B. Aging and Stabilization of Polymers. — NY: Springer Science & Business Media, 2012. — 374 p.
17. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. — М.: Мир, 1974. — 512 с.
2. Ficher K., Goldberg W., Wilke M. Strahlenvorbehandlung von Zellstoff für die Regeneratfaserherstellung / Lenzinger Berichte. 1985. Vol. 59. P. 32 – 39.
3. Ficher K., Goldberg W. Changes in lignin and cellulose by irradiation / Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1987. Vol. 12. N 1. P. 303 – 322. DOI: 10.1002/masy.19870120115
4. Sokira A. N., Belasheva T. P., Sizova T. Yu., et al. Influence of gamma irradiation on the quality of sulfite high-molecular celluloses / Khim. Volokna. 1988. N 1. P. 30 – 31 [in Russian]. DOI: 10.1007/BF00544761
5. Komarov V. B., Samuilova S. D., Kirsanova L. S., et al. Production of nitroesters from irradiated cellulose / J. Appl. Chem. 1993. Vol. 66. N 2. P. 393 – 399 [in Russian]. DOI: 10.1134/S0023119319010066
6. Malchevsky V. A., Ershov B. G., Babekina L. Z., et al. Some features of radiation-chemical transformations in γ -irradiated cellulose / I All-Union conf. “Chemistry and reactivity of cellulose and its derivatives”: mat. — Cholpon-Ata: Ilim, 1991. P. 85 – 98 [in Russian].
7. Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. — Moscow: Ékologiya, 1991. — 320 p. [in Russian].
8. Gordon A., Ford R. Chemist's companion. — Moscow: Mir, 1976. — 541 p. [Russian translation].
9. Komarov V. B., Lvov M. Yu., Lvov Yu. N., et al. On the regeneration of cellulose insulation of windings of power transformers with long service life / Élektr. Stantsii. 2004. N 6. P. 63 – 67 [in Russian].
10. Bondareva V. N., Komarov V. B., Seliverstov A. F., et al. Radiation-chemical destruction of paper insulation of power transformers / Khimiya Vysok. Énergii. 2005. Vol. 39. N 3. P. 237 – 238 [in Russian]. DOI: 10.1007/s10733-005-0040-3
11. Ershov B. G., Komarov V. B., Bondareva V. N., et al. Physico-chemical aspects of radiation technology for obtaining multifunctional lacquer colloxylin for coatings for various purposes / Temperature-resistant functional coatings: proceedings of the all-russian meeting. — St. Petersburg: SPbGTI(TU), 2012. P. 38 – 41 [in Russian].
12. Ershov B. G., Komarov V. B., Samuilova S. D., et al. The use of radiation technology methods in the processes of obtaining cellulose nitroesters / II All-Union conf. “Chemistry and Reactivity of Cellulose and its derivatives”: reports. — Cholpon-Ata: Ilim, 1991. P. 111 – 113 [in Russian].
13. Komarov V. B., Seliverstov A. F., Lagunova Yu. O., et al. Changes in the Physicochemical Characteristics of Cellulose upon Its γ -Irradiation and the Subsequent Mercerization / High Energy Chemistry. 2019. Vol. 57. N 1. P. 66 – 70. DOI: 10.1134/S0018143919010065
14. Sekushin N. A., Kocheva L. S., Demin V. A. Quantitative X-ray structural analysis of modified cellulose / Khimiya Rast. Syr'ya. 1999. N 1. P. 59 – 64 [in Russian].
15. Komarov V. B., Maryshova N. S., Seliverstov A. F., et al. The use of ionizing radiation energy in the production of edible wood-destroying mushrooms / Ékol. Sist. Pribory. 2000. N 9. P. 27 – 33 [in Russian].
16. Neiman M. B. Aging and Stabilization of Polymers. — NY: Springer Science & Business Media, 2012. — 374 p.
17. Bykles N., Segal L. Cellulose and its derivatives. — Moscow: Mir, 1974. — 499 p. [Russian translation].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-36-43>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫМ МЕТОДОМ

© Владимир Владимирович Семенов

Донской государственный технический университет, Россия, 346500, Ростовская обл., г. Шахты, ул. Шевченко, д. 147; e-mail: vvsemenov@mail.ru

*Статья поступила 18 июля 2022 г. Поступила после доработки 17 августа 2022 г.
Принята к публикации 26 октября 2022 г.*

Данные о параметрах взвешенных частиц необходимы в электронной, оптической, химической и горнодобывающей промышленности, порошковой металлургии, физике атмосферы, медицине и др. В работе представлены результаты определения параметров взвешенных частиц произвольной формы с помощью комбинированного оптико-электронного подхода, включающего фотоэлектрический метод и метод цифровой обработки изображений. Результаты обоих методов использовали для коррекции параметров частиц и оперативного управления излучением лазерного излучателя. Работа применяемого для определения параметров оптико-электронного устройства основывалась на анализе изображений частиц в четырех проекциях, а также на регистрации рассеянного частицами и собранного эллиптическим зеркалом излучения. Спектрометрию дисперсного состава аэрозолей проводили с использованием фотоэлектронного умножителя. Изображения взвешенных частиц для цифровой обработки получали с помощью матрицы прибора с зарядовой связью. Показано, что применяемые алгоритмы обработки изображений позволяют удалять шумы, корректировать фон, улучшать границы, определять порог бинаризации, исключать мелкие частицы, выделять замкнутые области и границы, проводить разбиение изображений на части и подсчет количества частиц в каждой из них, определять параметры и классифицировать частицы. Кроме того, они дают возможность восстанавливать объемную форму взвешенной частицы и выводить ее основные характеристики на цифровой индикатор с точностью до 1 %, что существенно лучше, чем у известных аналогичных устройств. Полученные результаты могут быть использованы для контроля загрязнения воздуха и повышения точности идентификации взвешенных частиц произвольной формы.

Ключевые слова: оптико-электронные методы регистрации; фотоэлектронный умножитель; матрица прибора с зарядовой связью; взвешенные частицы в четырех проекциях; алгоритмы обработки изображений и сигналов; DSP-процессор; классификатор.

DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF SUSPENDED PARTICLES OF ARBITRARY SHAPE BY OPTOELECTRONIC METHOD

© Vladimir V. Semenov

Don State Technical University, 147, ul. Shkevchenko, Shakhty, Rostov obl., 346500, Russia; e-mail: vvsemenov@mail.ru

Received July 18, 2022. Revised August 17, 2022. Accepted October 26, 2022.

Data on the parameters of suspended particles are required in the electronic, optical, chemical and mining industries, powder metallurgy, atmospheric physics, medicine, etc. We present the results of determining the parameters of suspended particles of arbitrary shape using a combined optoelectronic approach, including a photoelectric method and a digital method of image processing. The results of both methods were used to correct the particle parameters and operational control of the laser emitter radiation. The operation of an optoelectronic device used to determine the parameters is based on the analysis of particle images in four projections, as well as on the registration of radiation scattered by particles and collected by an elliptical mirror. Spectrometry of the disperse composition of aerosols was carried out using a photomultiplier tube. The images of suspended particles for digital processing were obtained using a CCD array. It is shown that the applied image processing algorithms make it possible to remove noise, correct a background, improve the boundaries, determine the binarization threshold, exclude small particles, select closed areas and boundaries, split the image into the parts and count the number of particles in each of them, determine the parameters and classify the particles. Moreover, it becomes possible to restore the volumetric shape of a suspended particle and display the main characteristics on a digital indicator with an accuracy of 1%, which is significantly better than that of known similar devices. The results obtained

can be used to control air pollution and improve the accuracy of identification of suspended particles of arbitrary shape.

Keywords: optical-electronic methods of detection; photomultiplier; matrix device with charge coupling; suspended particles in four projections; image and signal processing algorithms; DSP processor; classifier.

Введение

Часть порошкообразных материалов в процессе их изготовления, транспортировки и переработки под действием газовых потоков переходит в аэрозольное состояние в виде взвешенных частиц, образуя пыль. Промышленная пыль может быть взрывоопасной, поэтому необходимо своевременно определять параметры взвешенных частиц в воздухе и их концентрацию. Отметим, что диапазон изменения размеров, форм, концентрации и состава частиц атмосферных промышленных аэрозолей весьма обширен. Значительны также вариации форм и оптических свойств аэрозольных частиц [2 – 4].

В качестве измерительных приборов общего применения используют фотоэлектрические спектрометры аэрозолей [5 – 11]. Для расширения диапазона измерений и точности в них устанавливают объективы с сильным увеличением, диафрагмы поля зрения уменьшенного диаметра, аэродинамическую фокусировку с помощью специальной узкой струи и направленного в нее лазерного излучения, используют радиотехнические методы коррекции совпадений [6]. Однако фотоэлектрические методы спектрометрии дисперсного состава аэрозолей пригодны для решения лишь отдельных, частных задач.

Цифровая обработка изображений взвешенных частиц, получаемых с помощью матрицы прибора с зарядовой связью (ПЗС-матрицы), позволяет расширить количество определяемых параметров и повысить точность спектрометров. При этом результаты спектрометрии и обработки могут использоваться для коррекции параметров взвешенных частицах и оперативного управления параметрами струи и интенсивностью излучения лазерного излучателя.

В настоящее время применяют устройства, принцип работы которых состоит в освещении потока частиц световым пучком и регистрации параметров световых сигналов, формируемых частицами при их пролете через выделенную область потока. Причем световой пучок после прохождения потока с использованием отражающих зеркал разворачивают по отношению к исходному пучку и вновь пропускают через поток. Регистрация изображения частиц при помощи ПЗС-матрицы происходит с двух, трех и более равномерных углов светового потока.

Цель работы — определение параметров взвешенных частиц произвольной формы фото-

электрическим методом и методом цифровой обработки изображений.

Материалы, методика, оборудование

Для определения параметров взвешенных частиц произвольной формы использовали устройство, общая схема которого представлена на рис. 1. Устройство позволяет получать в плоскости регистрации одновременно четыре изображения взвешенной частицы, а также регистрировать при помощи полупрозрачного эллиптического зеркала и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) дополнительную информацию, необходимую для оперативного управления (лазером, воздушодувкой) и более точного определения размеров частиц в расширенном размерном диапазоне.

Канал регистрации изображений частиц в четырех проекциях работает следующим образом. Поток частиц освещают световым пучком, формируемым лазерным излучателем 4 и объективом 5. После прохождения потока этот световой пучок системой объективов 5, 7, 9 – 11 и зеркал 12, 14 – 16 разворачивается равномерно под углом к исходному пучку и вновь пропускается через поток частиц, где световой пучок проходит «четырежды» через счетную область потока частиц 3. В плоскость регистрации изображения переносятся с помощью объектива 6 ПЗС-матрицы 26, усилителя 27, аналого-цифрового преобразователя (АЦП) 28, DSP-процессора 29, подключенного к компьютеру (микроконтроллеру) 30. Одновременно объектив ПЗС-матрицы строит в плоскости регистрации четыре изображения частицы в разных проекциях, пространственно разнесенные путем соответствующей юстировки зеркал.

Кроме регистрации изображений в четырех проекциях, предусмотрен канал регистрации рассеянного взвешенными частицами и собранного эллиптическим зеркалом излучения. При помощи полупрозрачного зеркала 17, зеркала 13 и объектива 8 рассеянные частицами световые импульсы направляются в счетный объем и с использованием полупрозрачного эллиптического зеркала 2, смотрового окна 18, объектива 19, диафрагмы 22 регистрируются на ФЭУ 23. Прямой световой поток поглощается ловушкой света 20, отражаясь от зеркала 19. С ФЭУ электрический сигнал, пропорциональный рассеянному от частицы световому импульсу, усиливается в усилителе 24 и после преобразования АЦП 25 в цифро-

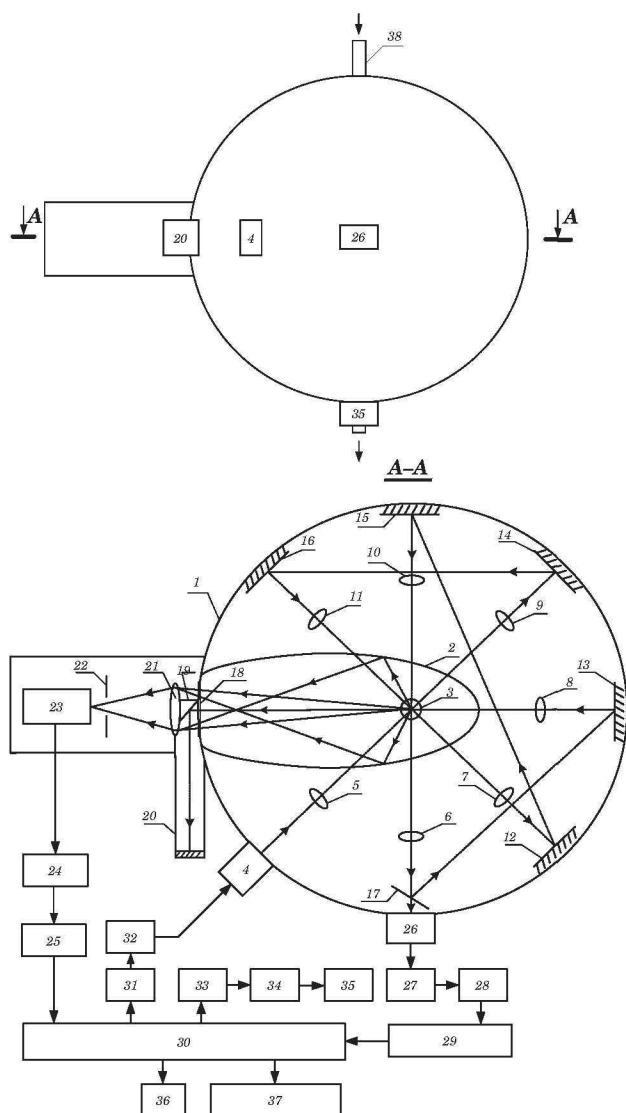


Рис. 1. Схема устройства для определения параметров взвешенных частиц произвольной формы

Fig. 1. Scheme of a device for determining the parameters of suspended particles of arbitrary shape

вую форму поступает в компьютер для дальнейшей обработки.

Компьютер (микроконтроллер) управляет лазером 4 и работой вентилятора 35 при помощи цифроаналоговых преобразователей (ЦАП) 31 и 33 и усилителей мощности 32 и 34. Вентилятор через патрубок забора пробы 38 обеспечивает доставку анализируемых частиц в счетный объем.

Результаты измерений выводятся на жидкокристаллический экран 37, а также могут быть переданы на внешние устройства при помощи интерфейса сопряжения с устройствами 36.

Заметим, что сферический корпус 1 внутри покрыт специальным светопоглощающим соста-

вом для устранения паразитных отраженных световых импульсов.

Алгоритмом работы микроконтроллера в ходе обработки импульсов рассеянного света и полученных с помощью ФЭУ фотоэлектрических импульсов, усиленных усилителем и оцифрованных АЦП, предусмотрены: амплитудная дискриминация с верхним и нижним пороговыми уровнями; селекция импульсов, обеспечивающая их прохождение с длительностью, превышающей определенную пороговую величину; коррекция многократных совпадений полученных импульсов с принудительным прерыванием фотоэлектрических импульсов через время, равное длительности пролета частиц через счетный объем.

Записанная в микроконтроллере программа отслеживает параметры импульсов и подает соответствующую команду алгоритму для управления верхним пороговым уровнем и через ЦАП 31 и усилитель мощности 32 амплитудой излучения лазера. ЦАП 33 управляет воздушодувкой 13 для изменения скорости пролета частиц. Микроконтроллер учитывает изменения скорости полета частиц в алгоритме коррекции многократных совпадений для изменения длительности импульсов принудительного прерывания.

Верхний пороговый уровень алгоритма амплитудной дискриминации (ААД) $U_{в.АД}$ обеспечивает фильтрацию импульсов темнового тока. Причины появления шумовых импульсов связаны с термо-, авто- или фотоэмиссией прибора. Как следствие, средняя амплитуда шумовых импульсов меньше средней амплитуды импульсов полезного излучения. При практически неизменной форме импульсов последнее определяет существенное различие длительностей импульсов шума и импульсов полезного излучения по любому уровню амплитудной дискриминации. Выбор $U_{в.АД}$ в районе $0,5h_m$ (h_m — максимальная амплитуда фотоэлектрического импульса) позволяет уменьшить вклад шумовых импульсов в общем выходном сигнале на 70 – 80 %. При этом потеря полезного сигнала составляет всего лишь 3 – 4 %. Верхний уровень ААД задается с помощью ЦАП 31 и хранится в памяти. Формирование ААД выходного импульса завершается, когда задний фронт импульсов достигает нижнего порогового уровня ($U_{н.АД} < U_{в.АД}$).

На рис. 2 представлены преобразования фотоэлектрических импульсов ААД.

Пусть на вход ААД последовательно во времени поступают цифровые данные об импульсах полезного сигнала C и темнового тока $Ш$ (см. рис. 2, а). После прохода через порог с уровнем $U_{н.АД}$ — нижний уровень дискриминации — получаем прямоугольный импульс (см. рис. 2, б). Одновременно тот же сигнал, прошедший через

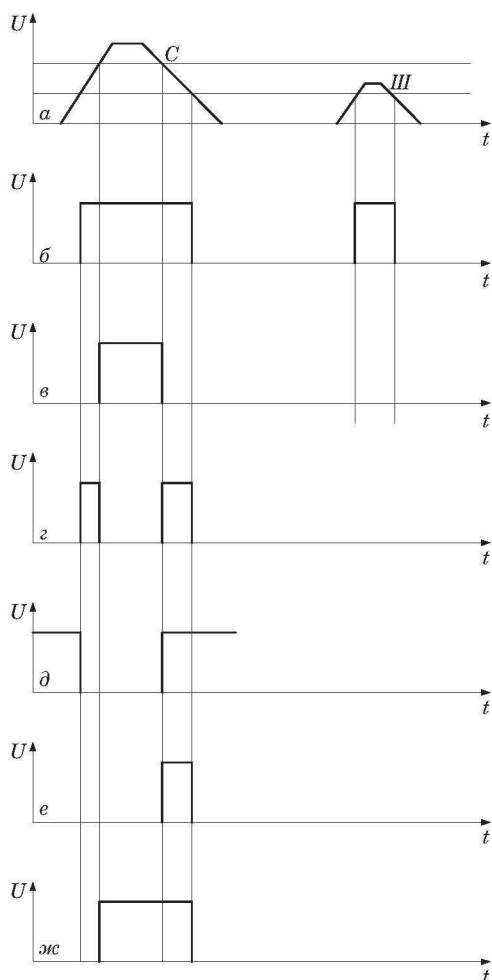


Рис. 2. Преобразование фотоэлектрических импульсов ААД

Fig. 2. Transformation of photoelectric pulses by the amplitude discrimination algorithm

порог с уровнем $U_{в.АД}$ — верхний уровень дискриминации, дает на выходе прямоугольный импульс меньшей длительности (см. рис. 2, в). Длительности импульсов будут, соответственно, равны времени превышения амплитуды импульса уровней $U_{н.АД}$ и $U_{в.АД}$. Таким образом, импульсы, амплитуда которых меньше $U_{н.АД}$, не поступят для дальнейшей обработки.

Далее полученные импульсы сравниваются, и сигнал формируется лишь при присутствии сигналов нижнего и верхнего порогов. В этом случае получаем два импульса, равных по длительности фрагментам фронта и спада отклика фотоэлектрического устройства между уровнями $U_{в.АД}$ и $U_{н.АД}$ (рис. 2, г). Из двух импульсов алгоритм оставляет лишь последний, равный по длительности фрагменту спада импульса от уровня $U_{в.АД}$ до $U_{н.АД}$. На выходе алгоритма формируются данные об отрицательном импульсе (рис. 2, д), который заканчивается одновременно с началом

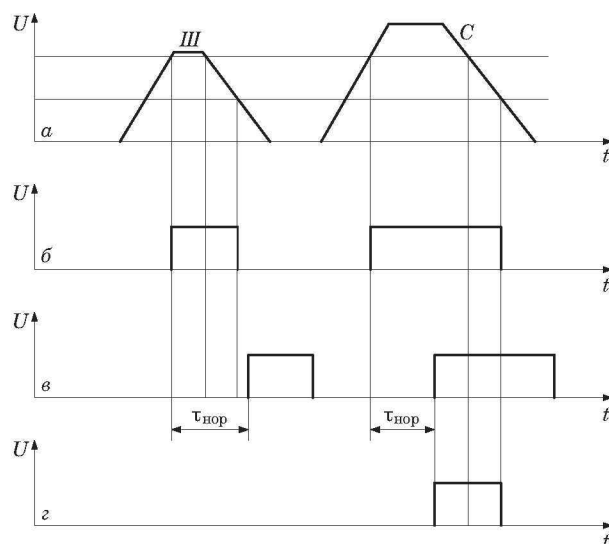


Рис. 3. Преобразование фотоэлектрических импульсов АСИ

Fig. 3. Transformation of photoelectric pulses by the pulse selection algorithm

второго импульса. Затем цифровая последовательность данных об обоих сигналах подается на алгоритмическую обработку, импульс на выходе которой появляется во время присутствия логической единицы на обоих входах (см. рис. 2, е).

Выходной сигнал с двумя порогами амплитудной дискриминации получается путем увеличения длительности импульса с выхода с уровнем $U_{в.АД}$ на длительность фрагмента спада импульса от $U_{в.АД}$ до $U_{н.АД}$. В результате на выходе алгоритма получаем импульс, равный по длительности импульсу, который начинается при достижении амплитуды уровня $U_{в.АД}$ и заканчивается при падении амплитуды ниже $U_{н.АД}$ (см. рис. 2, ж).

Алгоритмом селекции импульсов (АСИ) предусматривается фильтрация импульсов, длительность которых меньше заданной. Для этого применяется программная линия задержки. На рис. 3 приведены преобразования фотоэлектрических импульсов АСИ ($\tau_{пор}$ — время, на которое требуется задержать сигнал).

Пусть на вход АСИ последовательно во времени поступают импульсы полезного сигнала C и темнового тока III (см. рис. 3, а). Пройдя АСИ, сигнал сравнивается с сигналом, задержанным на время, равное минимальной длительности импульса, который еще требуется пропустить на выход (рис. 3, б, в). В виде импульса сигнал на выходе алгоритма появится в случае, когда прямой и задержанный импульсы пересекутся. Тогда на выходе АСИ появится импульс, равный по длительности $\tau - \tau_{пор}$ (рис. 3, г).

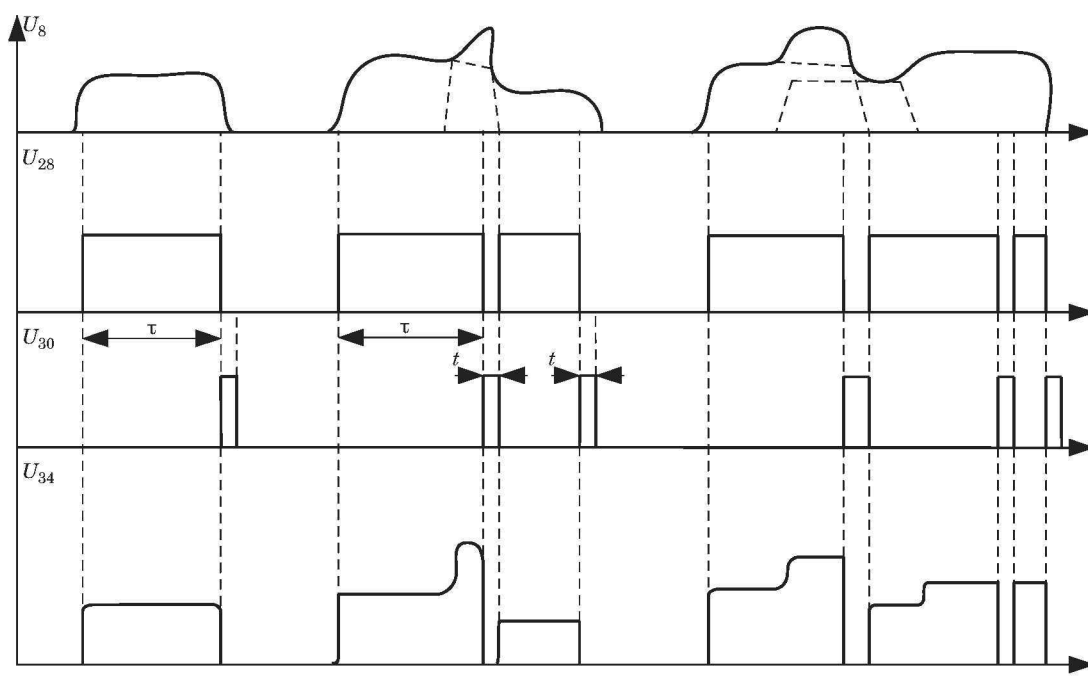


Рис. 4. Преобразование фотоэлектрических импульсов алгоритмом коррекции многократных совпадений

Fig. 4. Transformation of photoelectric pulses by the multiple coincidence correction algorithm

Алгоритмом коррекции многократных совпадений осуществляется принудительное прерывание на время t каждого фотоэлектрического импульса через интервал времени τ после начала импульса (рис. 4). То есть на выходе алгоритма из каждого входного импульса с длительностью, большей $t + \tau$, формируется несколько импульсов, количество которых равно целой части отношения длительности входного импульса к $t + \tau$. Если длительность входного импульса не превышает $t + \tau$, то на выходе алгоритма формируются импульсы без искажения.

Обсуждение результатов

На рис. 5 приведена блок-схема алгоритма обработки изображения для канала регистрации изображений частиц в четырех проекциях.

Процесс обработки изображения следующий [1]. На шаге 2 полученное с помощью устройства изображение поступает в DSP-процессор 29 (см. рис. 1). Отметим, что под изображением понимается целочисленная матрица, элементы которой меняются в диапазоне 0 – 255, что соответствует яркости в точках двумерной картины в оттенках серого.

На шаге 3 выполняется проверка появления объектов на изображении. Из последовательности кадров инициализируются соседние кадры, из которых вычитается постоянная составляющая. Измеряются энергетические спектры кадров, и полученные данные представляются в

виде матриц предыдущего и текущего кадров. Определяются разности отношений двух соседних кадров. Полученная разность сравнивается с порогом, и принимается решение о появлении объекта в текущем кадре изображения.

После определения наличия объектов на изображении на шаге 4 выполняется фильтрация полученных изображений. Пусть $g(s, t)$ — исходное изображение, S_{xy} — прямоугольная окрестность размером $m \times n$ с центром в точке (x, y) . Изображение $f(x, y)$ получается в результате обработки исходного изображения с помощью медианного фильтра:

$$f(x, y) = \text{median}_{(s,t) \in S_{xy}} g(s, t). \quad (1)$$

В результате с изображения удаляется импульсный шум. При применении медианного фильтра используется двумерное окно, имеющее центральную симметрию. При этом его центр располагается в центральной точке фильтрации. Размер окна составляет девять пикселей, и оно проходит по всем точкам изображения.

На шаге 5 выполняется коррекция фона для устранения неравномерности интенсивности светового потока. В процессе коррекции осуществляется вычитание заранее сохраненного в память снимка фона из полученного изображения частиц, в результате чего фоновое изображение удаляется из полученного снимка.

На шаге 6 проводится процесс улучшения границ, осуществляемый с помощью оператора Лапласа следующего вида:

$$\nabla^2 f = [f(x+1, y) + f(x-1, y) + f(x, y+1) + f(x, y-1)] - 4f(x, y). \quad (2)$$

Применение данного оператора сводится к свертке изображения с маской квадратной формы, состоящей из девяти пикселей, в которой центральный пиксель является исследуемым.

Далее на шаге 7 происходит выбор порога бинаризации. Пороговое значение бинаризации считается выбранным верно, если выполняется равенство:

$$\frac{\mu_1 + \mu_2}{2} = k, \quad (3)$$

где μ_1, μ_2 — средние из значений пикселей, лежащих в пределах $0 - k$ и $k - 255$ (k — уровень серого, выбранный в качестве порога).

После нахождения порога бинаризации на шаге 8 выполняется процесс бинаризации. В результате пиксели, имеющие значение яркости меньше рассчитанного в выражении (3), считаются частицей.

Вследствие того, что на изображении много мелких объектов, не представляющих важности при исследовании, объекты меньше заданного числа пикселей удаляются с изображения на шаге 9.

Далее необходимо закрасить замкнутые области, которые первоначально были определены как фон. Для этого на шаге 10 равные 0 пиксели, для которых соседние пиксели равны 1, заменяются на 1.

На шаге 11 выделяются границы объектов на изображении. Для этого на бинарном изображении в 0 устанавливаются пиксели объекта, у которых четыре соседних по горизонтали и вертикали пикселя были равны 1. В результате «не сброшенными» остаются только пиксели границы объекта.

Дальнейшая обработка заключается в анализе изображений, соответствующих одной частице. Для этого на шаге 12 проводится разбиение изображения ($f(x, y)$) на части, соответствующие каждой проекции ($f_1(x, y), f_2(x, y), f_3(x, y), f_4(x, y)$). При этом $[f_1(x, y), f_2(x, y), f_3(x, y), f_4(x, y)] \in f(x, y)$, но $f_1(x, y) \notin f_2(x, y) \notin f_3(x, y) \notin f_4(x, y)$. И на шаге 13 подсчитывается количество объектов n_i в каждой части f_i , где $n_1 \in f_1(x, y)$, $n_2 \in f_2(x, y)$, $n_3 \in f_3(x, y)$, $n_4 \in f_4(x, y)$.

На шаге 14 проводится проверка равенств. Если количество объектов в каждой из четырех частей $f(x, y)$ совпадает ($n_1 = n_2 = n_3 = n_4$), то от-

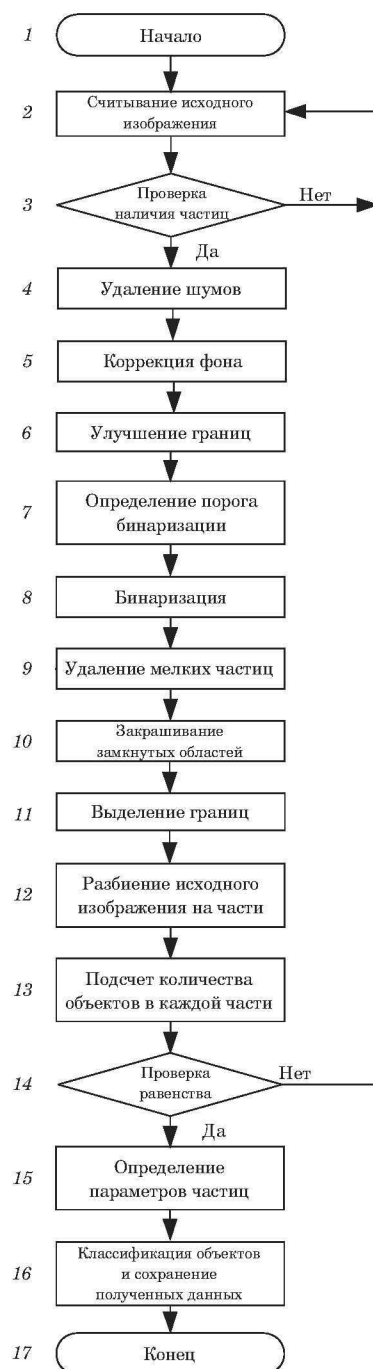


Рис. 5. Блок-схема алгоритма обработки изображений

Fig. 5. Block diagram of the image processing algorithm

сутствуют объекты, полученные в результате наложения частиц, и данное изображение в дальнейшем можно анализировать. Если количество объектов в каждой части изображения различно ($n_1 \neq n_2 \neq n_3 \neq n_4$), то на изображении существуют объекты, полученные в результате наложения частиц. В этом случае изображение пропускается и осуществляется переход к следующему шагу.

На шаге 15 определяются параметры частиц:

площадь

$$S(F) = \sum_{(x,y) \in F} (x,y),$$

равная количеству пикселей объекта (F — множество пикселей, относящихся к объекту);

высота

$$\Delta y = \max_{(x,y) \in F} \{y\} - \min_{(x,y) \in F} \{y\}$$

и ширина

$$\Delta x = \max_{(x,y) \in F} \{x\} - \min_{(x,y) \in F} \{x\}$$

вписанного прямоугольника;

выпуклая площадь

$$S_{\text{пр}}(P) = \sum_{(x,y) \in P} (x,y),$$

равная площади выпуклого многоугольника, в который вписан объект (P — множество пикселей, относящихся к многоугольнику, в который вписан объект);

и другие параметры.

Для классификации частиц на шаге 16 вычисляются коэффициенты формы:

коэффициент выпуклости

$$k_v = S(F)/S_{\text{пр}}(P); \quad (4)$$

коэффициент заполнения

$$k_z = \frac{S(F)}{\Delta y \Delta x}; \quad (5)$$

эксцентриситет эллипса с главными моментами инерции, равными главным моментам инерции объекта:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{c(F)^2}{d(F)^2}}, \quad (6)$$

где $c(F)$, $d(F)$ — большая и малая полуоси эллипса;

другие коэффициенты.

На основе полученных данных проводится классификация объектов для каждой проекции

частицы. В таблице приведен классификатор для идентификации форм изображений частиц в одной из полученных проекций.

Для окончательного вывода о форме частицы сложного строения и ее идентификации сравниваются рассчитанные коэффициенты формы для каждой из проекций и результаты, полученные по каналу счета и обработки фотоэлектрических импульсов ФЭУ с учетом отсека неинформативных данных.

Для восстановления объемной формы частицы существует достаточно большое количество различных методов [12 – 20]. В предложенном устройстве предусмотрен специальный алгоритм восстановления объемной формы частицы, в котором счетная область пространства, разбитая на малые объемы — элементы разрешения (ЭР), нумеруется. Пространственные координаты ЭР фиксируются. На каждом зарегистрированном изображении выделяется область, занятая изображением частицы, и расчетным путем определяется положение всех ЭР на проекциях (плоскостях) зарегистрированных изображений. При этом выделяются номера тех ЭР, изображения которых попали в область изображения частицы. Кроме того, выбираются номера ЭР, оказавшиеся выделенными одновременно для всех зарегистрированных изображений. Форма трехмерного объекта восстанавливается как совокупность ЭР с выбранными номерами.

Заключение

Проведенные исследования показали, что устройство (см. рис. 1) позволяет получать в плоскости регистрации одновременно четыре изображения каждой частицы, а также регистрировать при помощи полупрозрачного эллиптического зеркала и ФЭУ дополнительные данные, дающие возможность оперативно управлять устройством, точнее определять параметры взвешенных частиц в расширенном размерном диапазоне и, в случае необходимости, восстанавливать их объемные формы. Устройство существенно повышает информативность и точность измерений. Погрешность измерений не превышает

Классификатор
Classifier

Форма	k_v	k_z	ε
Круг	0,9781	0,7822	0
Эллипс	0,9665	0,6602	0,8769
Квадрат	0,9669	0,6905	0,0501
Прямоугольник с отношением сторон 1:3	0,9495	0,4861	0,9454
Прямоугольник с отношением сторон 1:12	0,8816	0,2071	0,9971
S-образный объект	0,4595	0,4208	0,8728

1 %, что значительно ниже, чем у аналогичных приборов, погрешность которых составляет 3 – 5 %. Устройство может быть использовано для определения параметров взвешенных частиц в дисперсных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов В. В. Телевизионный анализатор аэрозолей / 9-я Международ. науч.-практ. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»: сб. тр. — СПб.: Политехнический университет, 2010. С. 260 – 261.
2. Семенов В. В. Компьютерная обработка изображений в телевизионном анализаторе аэрозолей / Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. № 10(159). С. 88 – 97.
3. Семенов В. В., Асатуров Ю. Г., Ханжонков Ю. Б. Оценка потенциальной опасности возникновения поллинозов телевизионным анализатором аэрозолей / Инженерный вестник Дона. 2012. № 4. Ч. 1.
4. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. — М.: Техносфера, 2005. — 1072 с.
5. Антонов И. В., Алиевский В. М., Кадушников Р. М., Гроховский В. И. Морфологическое исследование наночастиц средствами анализа изображений / Вестник УГТУ-УПИ. 2005. № 10(62). С. 63 – 68.
6. Беляев С. П., Никифорова Н. К., Смирнов В. В. и др. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. — М.: Энергоиздат, 1981. — 232 с.
7. Филиппов В. Л., Казаков В. Н., Толстая Н. В. Спектрометрия дисперсного состава аэрозолей. — Казань: КГЭУ, 2009.
8. Толстая Н. В., Филиппов В. Л., Казаков В. Н. Особенности конструкции оптико-электронных аэрозольных спектрометров и их влияние на точностные характеристики приборов / Вестник КГЭУ. 2010. Т. 5. № 2. С. 22 – 35.
9. Шмаргунов В. П., Полькин В. В. Счетчик аэрозольных частиц на базе АЗ-5 / Приборы и техника эксперимента. 2007. № 2. С. 165.
10. Asatryan R. S., Karayan G. S., Khachatryan N. R. Methodology for metrological certification of an optical-electronic meter of aerosol particles in the environment / Colloquium-journal. 2018. N 3-1(14). P. 58 – 63.
11. Коломиец Г. А., Коломиец С. М. Анализатор размеров и формы аэрозолей «АРФА» / Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 6. С. 553 – 555.
12. Соифер В. А., Сергеев В. В., Попов С. Б., Мясников В. В. Теоретические основы цифровой обработки изображений: учеб. пособ. — Самара: СГАУ, 2000. — 256 с.
13. Шапиро Л. Компьютерное зрение / Пер. с англ. — М.: Бин. Лаборатория знаний, 2006. — 752 с.
14. Яне Б. Цифровая обработка изображений. — М.: Техносфера, 2007. — 584 с.
15. Щекин С. Б. Восстановление формы трехмерных объектов методами структурированного освещения / Науч.-техн. вестник информ. технологий, механики и оптики. 2007. № 43. С. 301 – 307.
16. Тулицын И. В. Реконструкция трехмерной модели объекта на основе стереопары при решении задач 3D моделирования / Вестник СибГУ имени М. Ф. Решетнева. 2011. № 3(36). С. 88 – 92.
17. Самойленко М. В. Восстановление формы трехмерного объекта по двухмерным изображениям / Науч.-техн. вестник информ. технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 6. С. 1074 – 1083. DOI: 10.17586/2226-1494-2017-17-6-1074-1083
18. Аленин В. А. Трехмерная реконструкция объектов из последовательности изображений / Молодой ученый. 2011. № 3-1. С. 33 – 35.
19. Котляр В. В., Залылов О. К. Итеративный алгоритм восстановления трехмерной формы объекта / Компьютерная оптика. 1996. Т. 16. С. 71 – 74.
20. Щекин С. Б. Восстановление формы трехмерных объектов методами структурированного освещения / Науч.-техн. вестник информ. технологий, механики и оптики. 2007. № 43. С. 301 – 307.

REFERENCES

1. Semenov V. V. Television analyzer of aerosols / 9th International Scientific and Practical Conference “Research, development and application of high technologies in industry”: collection of materials. — St. Petersburg: Politekhnikeskyy universitet, 2010. P. 260 – 261 [in Russian].
2. Semenov V. V. Computer processing of images in a television analyzer of aerosols / Izv. YuFU. Tekhn. Nauki. 2014. N 10(159). P. 88 – 97 [in Russian].
3. Semenov V. V., Assaturov Yu. G., Khanzhonkov Yu. B. Evaluation of the potential danger of pollinosis by a television analyzer of aerosols / Inzh. Vestn. Dona. 2012. N 4. Part 1 [in Russian].
4. Gonzalez R., Woods R. Digital Image Processing. — Moscow: Tekhnosfera, 2005. — 1072 p. [Russian translation].
5. Antonov I. V., Alievsky V. M., Kadushnikov R. M., Grokhovsky V. I. Morphological study of nanoparticles by means of image analysis / Vestn. UGTU-UPI. 2005. N 10(62). P. 63 – 68 [in Russian].
6. Belyaev S. P., Nikiforova N. K., Smirnov V. V., et al. Optoelectronic methods for studying aerosols. — Moscow: Energoizdat, 1981. — 232 p. [in Russian].
7. Filippov V. L., Kazakov V. N., Tolstaya N. V. Spectrometry of the disperse composition of aerosols. — Kazan: KGÉU, 2009 [in Russian].
8. Tolstaya N. V., Filippov V. L., Kazakov V. N. Features of the design of optical-electronic aerosol spectrometers and their influence on the accuracy characteristics of devices / Vestn. KGÉU. 2010. Vol. 5. N 2. P. 22 – 35 [in Russian].
9. Shmargunov V. P., Polkin V. V. Aerosol particle counter based on AZ-5 / Prib. Tekhn. Éksper. 2007. N 2. P. 165 [in Russian].
10. Asatryan R. S., Karayan G. S., Khachatryan N. R. Methodology for metrological certification of an optical-electronic meter of aerosol particles in the environment / Colloquium-journal. 2018. N 3-1(14). P. 58 – 63.
11. Kolomiets G. A., Kolomiets S. M. Aerosol Size and Shape Analyzer “ARFA” / Optika Atmosf. Okeana. 1999. Vol. 12. N 6. P. 553 – 555 [in Russian].
12. Soifer V. A., Sergeev V. V., Popov S. B., Myasnikov V. V. Theoretical foundations of digital image processing. — Samara: SGAU, 2000. — 256 p. [in Russian].
13. Shapiro L. Computer vision. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2006. — 752 p. [in Russian].
14. Yane B. Digital image processing. — Moscow: Tekhnosfera, 2007. — 584 p. [in Russian].
15. Shchekin S. B. Restoring the shape of three-dimensional objects using structured lighting methods / Nauch.-Tekhn. Vestn. Inf. Tekhnol. Mekh. Opt. 2007. N 43. P. 301 – 307 [in Russian].
16. Tupitsyn I. V. Reconstruction of a three-dimensional model of an object based on a stereopair when solving 3D modeling problems / Vestn. SibGU. 2011. N 3(36). P. 88 – 92 [in Russian].
17. Samoilenko M. V. Restoring the shape of a three-dimensional object from two-dimensional images / Nauch.-Tekhn. Vestn. Inf. Tekhnol. Mekh. Opt. 2017. Vol. 17. N 6. P. 1074 – 1083 [in Russian]. DOI: 10.17586/2226-1494-2017-17-6-1074-1083
18. Alenin V. A. Three-dimensional reconstruction of objects from a sequence of images / Mol. Uchenyi. 2011. N 3 – 1. P. 33 – 35 [in Russian].
19. Kotlyar V. V., Zalyalov O. K. An iterative algorithm for restoring the three-dimensional shape of an object / Komp'yut. Opt. 1996. Vol. 16. P. 71 – 74 [in Russian].
20. Shchekin S. B. Restoring the shape of three-dimensional objects using structured lighting methods / Nauch.-Tekhn. Vestn. Inf. Tekhnol. Mekh. Opt. 2007. N 43. P. 301 – 307 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-44-50>

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© Роман Александрович Соколов*, Виталий Фёдорович Новиков, Камиль Рахимчанович Муратов

Тюменский индустриальный университет, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38; *e-mail: falcon.rs@mail.ru

*Статья поступила 20 июня 2022 г. Поступила после доработки 29 июня 2022 г.
Принята к публикации 27 сентября 2022 г.*

Неоднородности кристаллической структуры и химического состава, наличие примесных элементов, образующих включения, вызывают отклонения свойств объекта контроля от требуемых физико-механических параметров. Это существенно сказывается на надежности и сроке эксплуатации изделия. В работе представлены результаты исследования склонности конструкционных сталей к коррозии в агрессивной среде с использованием магнитных характеристик. В процессе термообработки сталь претерпевает структурно-фазовые превращения, меняющие ее свойства, включая магнитные и коррозионные. Исследовали термообработанные образцы сталей 09Г2С, Ст3, 15ХСНД. Кроме основного магнитного параметра — коэрцитивной силы, использовали также спектральные характеристики образцов, полученные с помощью кривой перемагничивания — петли магнитного гистерезиса. Для выявления связи скорости коррозии и коэрцитивной силы применяли многопараметровый подход с гармоническими составляющими в качестве диагностических параметров. Определение скорости коррозии в данном случае может быть сведено к классическим задачам технической диагностики. Установлено, что комплексный параметр, основанный на гармонических составляющих, полученных с использованием петли магнитного гистерезиса, и скорость коррозии имеют выраженную взаимосвязь. Выявленная взаимозависимость позволяет разработать неразрушающий метод прогноза коррозионной стойкости конструкционных сталей. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования экспресс-метода определения коррозионно-опасных зон сталей с помощью магнитных параметров.

Ключевые слова: коэрцитивная сила; остаточная намагниченность; скорость коррозии; прогнозирование; структурно-фазовый состав; внутренние напряжения.

STUDY OF THE CORROSION PROPERTIES OF STRUCTURAL STEELS USING MAGNETIC CHARACTERISTICS

© Roman A. Sokolov*, Vitaly F. Novikov, Kamil R. Muratov

Tyumen Industrial University, 38, ul. Volodarskogo, Tyumen, 625000, Russia; e-mail: falcon.rs@mail.ru

Received June 20, 2022. Revised June 29, 2022. Accepted September 27, 2022.

Heterogeneities of the crystal structure and chemical composition, as well as the impurity elements forming inclusions cause deviations of the properties of test object from the required physical and mechanical parameters which significantly affects the reliability and service life of the product. We present the results of studying the susceptibility of structural steels to corrosion in aggressive environment using their magnetic characteristics. Structural-phase transformations occurred in steels under the effect of heat treatment change their properties, including magnetic and corrosion ones. Heat-treated 09G2S, St3, 15XSND steel samples were studied. In addition to the main magnetic parameter — coercive force, we also used spectral characteristics of the samples obtained using a remagnetization curve, magnetic hysteresis loop. The multi-parameter approach with harmonic components was used to identify the corrosion rate and coercive force correlation. Determination of the corrosion rate in this case can be reduced to classical problems of technical diagnostics. It is shown that a complex parameter based on harmonic components obtained using a magnetic hysteresis loop and the corrosion rate exhibit a pronounced correlation which provide developing a non-destructive method for predicting the corrosion resistance of structural steels. The results obtained can be used to improve the rapid method for determining the corrosion-hazardous zones of steels using the magnetic parameters.

Keywords: coercivity; residual magnetization; corrosion rate; forecasting; structural and phase composition; internal stresses.

Введение

Оборудование, применяемое на опасных производственных объектах, в большинстве случаев используется в агрессивных внешних условиях либо работает с агрессивными средами, контакт с которыми приводит к возникновению коррозионных процессов [1].

Так, при эксплуатации стальных вертикальных резервуаров нередки случаи, когда через некоторое время (менее расчетного периода эксплуатации) резервуар оказывается полупустым, что связано с различными типами протекающих процессов коррозии [2]. При этом в результате разлива нефтепродуктов создается неблагоприятная экологическая ситуация, требующая существенных усилий для ее устранения, а также компенсации возможного ущерба [3].

Значительные коррозионные повреждения наблюдаются на оборудовании при транспортировке углеводородов. На рис. 1 приведено количество коррозионных дефектов по длине участка газопровода Ямбург – Елец 1.

Процесс коррозии включает в себя множество отдельных механизмов [1, 4, 5]. Вместе с тем для определения коррозионных свойств металла в различных средах универсальные подходы отсутствуют. Существующие методы хотя и разнообразны по способам проведения коррозионных испытаний, однако определяют коррозионные характеристики относительно выбранной среды [6 – 12, 22, 24].

При исследовании коррозии используют как разрушающие, так и неразрушающие методы контроля. Среди методов контроля коррозионных свойств стали отметим гравиметрический, металлографический, методы определения элект-

рохимического потенциала [4, 5, 19]. Основные их недостатки — большая временная затратность и высокие погрешности (метод определения химического потенциала) при определении скорости коррозии. Часто применяют также методы контроля, основанные на мониторинге состояния датчиков и регистрации ультразвуковых колебаний [7, 8, 10].

Заметим, что для увеличения скорости проведения испытаний необходимы универсальные косвенные параметры, позволяющие быстро осуществлять неразрушающий контроль склонности металла к коррозии независимо от коррозионной среды.

Разрушение металлов в результате коррозии при контакте с электролитами во многом определяется размерами зеренной структуры и дисперсностью системы [1, 5, 9, 25]. Эти же параметры оказывают значительное влияние на величину коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и других магнитных характеристик стали [4, 5].

Многие магнитные параметры могут быть определены с помощью петли магнитного гистерезиса [6, 23, 24]. Полученные при этом гармонические составляющие можно использовать для контроля коррозионных свойств.

Цель работы — исследование скорости коррозии конструкционных сталей в агрессивной среде с использованием спектральных характеристик.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы, изготовленные из листового проката конструкционных сталей 09Г2С, Ст3, 15ХСНД. Термообработку образцов проводили путем нагрева до температуры 930 ± 20 °С



Рис. 1. Количество коррозионных дефектов по длине участка обследования газопровода Ямбург – Елец 1

Fig. 1. Corrosion damage along the section of the Yamburg – Yelets 1 gas pipeline

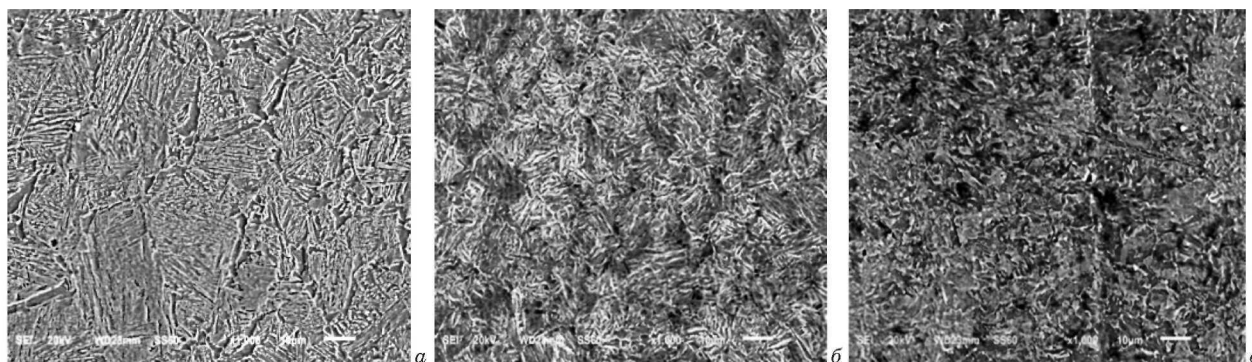


Рис. 2. Структуры термообработанных образцов стали 15XCND: *a* — закаленный образец; *б, в* — образцы при температурах отпуска 350 и 650 °C (×1000)

Fig. 2. The structure of heat-treated samples of 15XCND steel: *a* — hardened sample; *b, c* — samples at a tempering temperature of 350 and 650 °C (×1000)

(выдержка — 15 мин) и быстрого охлаждения в воде. Закаленные образцы отпускались в течение 1 ч с охлаждением на воздухе при температурах 200, 350, 500 и 650 °C.

Структуру материала анализировали с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6008A. Для выявления микроструктуры образцы обрабатывали 3 %-ным раствором азотной кислоты (рис. 2).

Химический состав определяли с помощью рентгенофлуоресцентного химического анализатора X-MET 5100 (Oxford Instrumens). Показатели содержания углерода, серы и фосфора использовали из сертификатов качества на исследуемые стали. Так, содержание углерода составляло 0,11 – 0,16 %.

При помощи аппаратно-программной системы магнитной структуроскопии DIUS-1.15M, использующей замкнутую магнитную цепь, получали петли магнитного гистерезиса и определяли другие магнитные характеристики исследуемых образцов.

Коррозионные испытания проводили в лабораторных условиях в течение 31 дня. В качестве агрессивной среды использовали морскую воду (содержание соли — 34 г/л), приготовленную путем растворения природной морской соли верхнекамского месторождения с микроэлементами в дистиллированной воде [27].

Массу образцов измеряли до и после испытаний на весах SHIMADZU UW620h (погрешность — 0,001 г). Геометрические размеры образцов определяли при помощи штангенциркуля.

При испытаниях в агрессивной среде образцы не находились в прямом контакте друг с другом для исключения взаимного влияния (ГОСТ 9.008–85). Для уменьшения возникающих погрешностей измерений и устранения влияния термической и механической обработки поверх-

ности на конечный результат эксперимент проводили три раза.

В качестве критерия оценки коррозионного разрушения использовали скорость коррозии:

$$v = \frac{\Delta m}{St}, \quad (1)$$

где Δm — относительная убыль массы образца; S — площадь поверхности образца, контактирующей с агрессивной средой; t — время контакта образца с агрессивной средой.

Гармонические составляющие получали с помощью петли магнитного гистерезиса (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022612165) путем представления исходных данных в виде псевдовременного сигнала и его обработки с использованием спектральной функции Фурье, учитывающей различный шаг дискретизации [23].

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены зависимости скорости коррозии исследуемых образцов в морской воде от температуры отпуска. Видно, что скорость коррозии наибольшим образом меняется при среднем отпуске. Схожие закономерности между результатами коррозионных испытаний для сталей 09Г2С и Ст3, видимо, связаны с изменением коррозионных свойств при изменении структурного состояния материала.

Кроме того, для сталей 09Г2С и Ст3 наблюдается увеличение скорости коррозии на 350 °C, а для 15XCND — уменьшение, что, возможно, связано с процессами коагуляции и сфероидизации частиц цементита [20 – 22]. Это происходит вследствие изменений величины внутренних напряжений.

Зависимости внутренних напряжений от температуры отпуска представлены на рис. 4 [19].

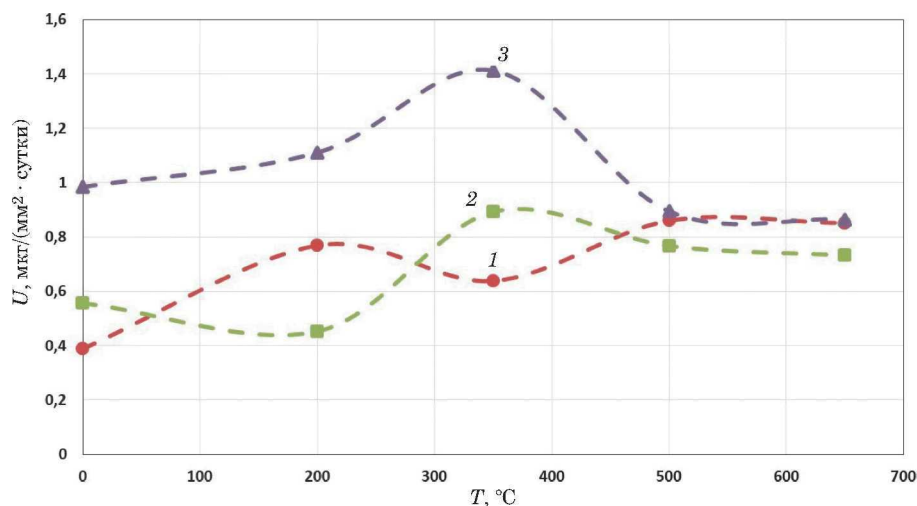


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии U образцов сталей 15ХНСД (1), Ст3 (2), 09Г2С (3) от температуры отпуска T
Fig. 3. Dependences of the corrosion rate U of steel samples 15HSD (1), St3 (2), 09G2S (3) on the tempering temperature T

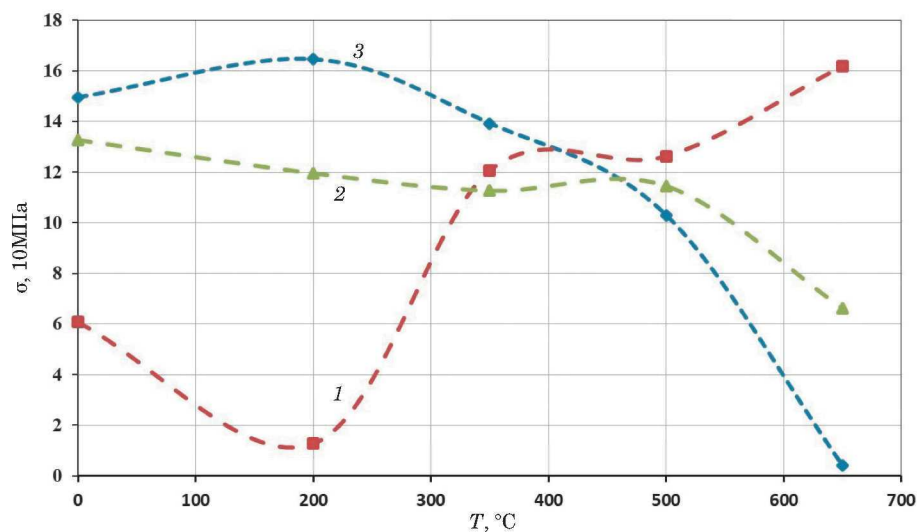


Рис. 4. Зависимости величины внутренних напряжений σ от температуры отпуска T для образцов сталей 15ХНСД (1), Ст3 (2), 09Г2С (3)
Fig. 4. Dependences of the value of internal stresses σ on the tempering temperature T for steel samples 15HSD (1), St3 (2), 09G2S (3)

Отметим, что зависимости получены при анализе рентгеновских дифрактограмм [28].

Для контроля различных характеристик стали (твёрдости, предела упругости, предела прочности, пластичности), а также напряженно-деформированного состояния часто используют коэрцитивную силу [26]. На рис. 5 приведены зависимости коэрцитивной силы от скорости коррозии образцов в морской воде. Видно, что общей зависимости между коэрцитивной силой и скоростью коррозии не прослеживается. Это говорит о неприменимости коэрцитивной силы в качестве универсального параметра для контроля коррозионных свойств.

Определение скорости коррозии с использованием магнитных характеристик может быть сведено к задачам технической диагностики, поскольку анализ петли магнитного гистерезиса позволяет получить достаточное количество параметров, а спектральный анализ — гармонические составляющие. Если рассматривать значения амплитуд гармоник как оси координат в некотором пространстве признаков, то функцию преобразования пространства признаков в диагностическое пространство можно представить неким параметром P [21]. Это позволяет понизить размерность по отношению к пространству признаков. Положение в той или иной точке этого

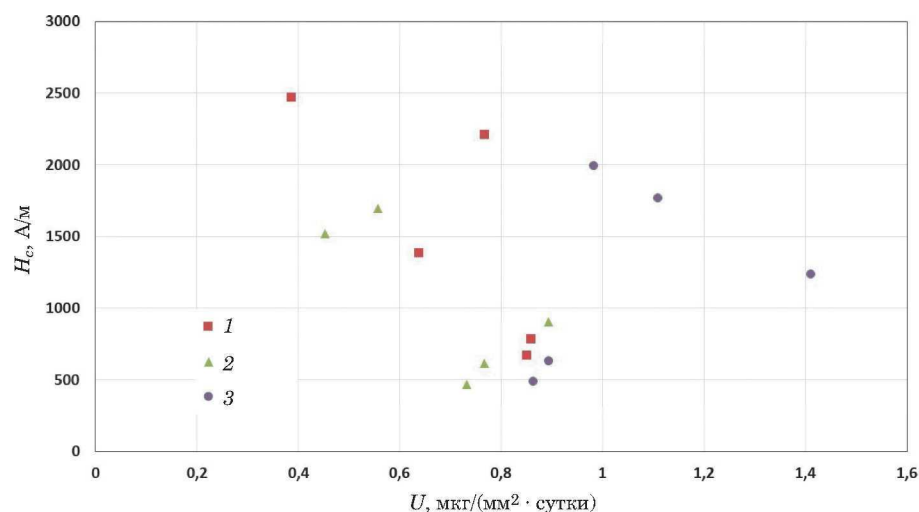


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы H_c от скорости коррозии U для образцов сталей 15ХНСД (1), Ст3 (2), 09Г2С (3)

Fig. 5. Dependences of the coercive force $\tilde{H}_c$ on the corrosion rate U for steel samples 15XSND (1), St3 (2), 09G2S (3)

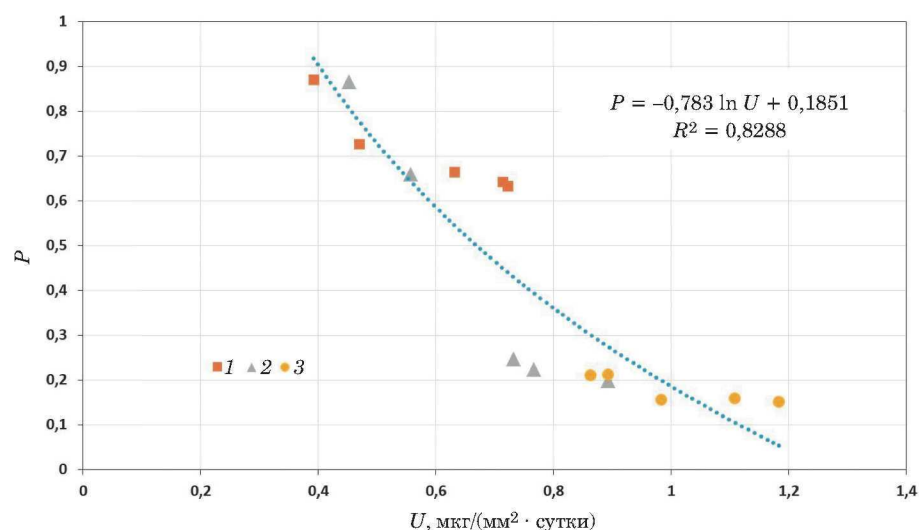


Рис. 6. Зависимость комплексного параметра P от скорости коррозии U для образцов сталей 15ХНСД (1), Ст3 (2), 09Г2С (3)

Fig. 6. Dependences of the complex parameter P on the corrosion rate U for steel samples 15XSND (1), St3 (2), 09G2S (3)

пространства будет отражать соответствующую скорость коррозии стали в агрессивной среде.

Заметим, что параметр P включает в себя несколько диагностических характеристик (гармонических составляющих). Определение его функциональной зависимости во многом схоже с процессом определения новых осей в методе главных компонент.

Зависимость комплексного параметра P от скорости коррозии исследуемых образцов в морской воде представлена на рис. 6.

Видно, что комплексный параметр $P = (A_1^2 + A_3^2 + A_5^2)^{1/2}$ (A_n — нечетная гармоническая составляющая) имеет тесную связь со скоростью коррозии по сравнению с коэрцитивной силой.

Наблюдаемая регрессионная зависимость, которая описывается степенной функцией, возможно, свидетельствует о том, что характер взаимодействия выбранных конструкционных сталей с агрессивной средой один и тот же. Это в свою очередь может указывать на то, что механизмы протекания процессов коррозии в поверхностных слоях рассматриваемых образцов схожи. Отметим, что выпадение точек из общей зависимости, вероятно, связано с различиями в химическом составе образцов. Вместе с тем необходимо учитывать, что статистические данные о скорости коррозии исследуемых сталей в морской воде отсутствуют.

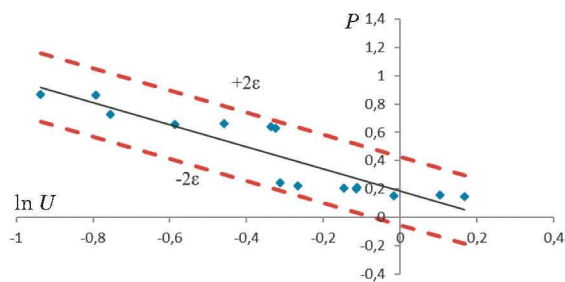


Рис. 7. Зависимость комплексного параметра P от скорости коррозии $\ln U$ при доверительной вероятности 95 %

Fig. 7. Dependence of the complex parameter P on the corrosion rate $\ln U$ at a confidence level 95%

Регрессионный анализ зависимости параметра P от скорости коррозии в морской воде проводили, используя следующие значения: множественный $R = 0,91$; $R^2 = 0,83$; нормированный $R^2 = 0,82$; стандартная ошибка — 0,11; количество наблюдений — 15.

С учетом стандартной ошибки регрессии уравнение, характеризующее регрессионную модель, примет вид

$$Y = \alpha \ln X + \beta \pm \varepsilon, \quad (2)$$

где X — значение величины по оси абсцисс; α — нормировочный коэффициент; β — свободный член уравнения; ε — стандартная ошибка.

В данном случае $\varepsilon = 0,11$.

На рис. 7 приведена зависимость P от скорости коррозии образцов при доверительной вероятности 95 %.

Заключение

Проведенные исследования показали, что для скорости коррозии конструкционных сталей 15ХНСД, Ст3, 09Г2С и комплексного параметра, полученного на основе амплитудных составляющих гармонического сигнала, наблюдается достаточно тесная взаимосвязь. Выпадение некоторых значений на корреляционной кривой может быть связано с уменьшением искажений в кристаллической решетке сталей при термической обработке. Вместе с тем выраженность этих процессов для рассматриваемых образцов может различаться вследствие наличия в их составе разного количества легирующих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров Д., Сидорчук М., Миллионщиков В. и др. Коррозия резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов / ТехНадзор. 2015. № 11(108). С. 540 – 541.
2. Быстрова О. Н. Локальная коррозия углеродистой стали в резервуарах для очистки сточных нефтепромысловых вод / Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 4. С. 43 – 46.

3. Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. — Л.: Химия, 1989. — 456 с.
4. Белевский В. С., Куделин Ю. И. Коррозия: теория и практика. — М.: Спутник+, 2011. — 275 с.
5. Новиков В. Ф., Устинов В. П., Муратов К. Р. и др. О возможности магнитного метода контроля коррозионной стойкости стали / Коррозия: материалы, защита. 2018. № 8. С. 34 – 38.
6. Novikov V. F., Sokolov R. A., Neradovskiy D. F., Muratov K. R. A technique for predicting steel corrosion resistance / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 289. Is. 1. P. 12. DOI: 10.1088/1757-899X/289/1/012013
7. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. — Л.: Химия, 1973. — 284 с.
8. Гуляев А. П. Металловедение. Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1986. — 544 с.
9. Помазова А. В., Панова Т. В., Геринг Г. И. Влияние разнотермичности структуры на коррозионную стойкость наружной поверхности труб из углеродистой стали 20, применяемых в теплоэнергетике / Вестник Южно-Уральского государственного университета. 2014. Т. 14. № 4. С. 37 – 44.
10. Чувиляев В. Н., Копылов В. И., Нохрин А. В. и др. Влияние локального химического состава границ зерен на коррозионную стойкость титанового сплава / Письма в журнал технической физики. 2016. Т. 42. № 24. С. 24 – 32.
11. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. — М.: Металлургия, 1981. — 270 с.
12. Мовчан Т. Г., Есипова Н. Е., Ерюкин П. В. и др. Механохимические эффекты в процессах коррозии металлов / Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 11. С. 1761 – 1767.
13. Матюк В. Ф., Бурак В. А. Контроль качества отпуска закаленных изделий из конструкционных среднеуглеродистых сталей импульсным магнитным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 31 – 36.
14. Михеев М. Н., Горкунов Э. С. Магнитные методы неразрушающего контроля структурного состояния и прочностных характеристик термически обработанных изделий (обзор) / Дефектоскопия. 1985. № 3. С. 3 – 21.
15. Лобанов М. Л., Сысолятина И. П., Чистяков В. К. и др. О возможности неразрушающего контроля величины зерна на промежуточных этапах производства электротехнической стали / Дефектоскопия. 2003. № 8. С. 55 – 70.
16. Бида Г. В., Ничипурук А. П. Магнитные свойства термообработанных сталей. — Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2005. — 218 с.
17. Киселев В. Г., Калотик А. А. Особенности влияния коррозионных элементов на локализацию процессов разрушения металла при прокладке трубопроводов в грунте / Известия вузов. Проблемы энергетики. 2015. № 1 – 2. С. 3 – 10.
18. Полянская И. Л., Щукина В. Н. Исследование безуглероживания макроскопических коррозионных повреждений / Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. 2017. Т. 1. № 3(31). С. 92 – 96.
19. Новиков В. Ф., Прилуцкий В. В. Свойства локальной намагниченности в виде полосы и возможности ее использования для неразрушающего контроля / Дефектоскопия. 2014. № 7. С. 24 – 30.
20. Бида Г. В., Ничипурук А. П. Многопараметровые методы в магнитной структуроскопии и неразрушающем контроле механических свойств сталей / Дефектоскопия. 2007. № 8. С. 3 – 24.
21. Биргер И. А. Техническая диагностика. — М.: Машиностроение, 1978. — 240 с.
22. Устинов В. П., Новиков В. Ф., Муратов К. Р. и др. Особенности работы электрохимической защиты с локальными анодами в северных условиях / Академический журнал Западной Сибири. 2016. Т. 12. № 1(62). С. 25 – 27.
23. Новиков В. Ф., Нерадовский Д. Ф., Соколов Р. А. Использование квазистатических петель магнитного гистерезиса для контроля структуры стали / Вестник Пермского национального исследовательского политехнического уни-

- верситета. 2016. Т. 18. № 2. С. 38 – 49.
DOI: 10.15593/2224-9877/2016.2.03
24. Новиков В. Ф., Муратов К. Р., Соколов Р. А., Устинов В. П. Определение коррозионной стойкости низколегированных сталей магнитным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 5. С. 31 – 36.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-5-31-36
 25. Соколов Р. А., Новиков В. Ф., Муратов К. Р., Венедиктов А. Н. Оценка влияния дисперсности структуры стали на магнитные и механические свойства / Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2021. Т. 23. № 4. С. 93 – 110. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.4-93-110
 26. Кудеев В. Г., Царькова Т. П. О влиянии пластического растяжения сталей на зависимости коэрцитивной силы от упругих сжимающих напряжений / Дефектоскопия. 2014. № 2. С. 34 – 45.
 27. Соколов Р. А., Новиков В. Ф., Муратов К. Р., Венедиктов А. Н. Определение взаимосвязи фактора разноразмерности и скорости коррозии конструкционной стали / Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т. 22. № 3. С. 106 – 125.
DOI: 10.17212/1994-6309-2020-22.3-106-125
 28. Sokolov R. A., Novikov V. F., Muratov K. R., Venediktov A. N. Influence of Surface Treatment of Construction Steels on Determination of Internal Stresses and Grain Sizes Using X-ray Diffractometry Method / Materials Today: Proceedings. 2019. P. 2584 – 2585. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.015
- ## REFERENCES
1. Nesterov D., Sidorchuk M., Millionshchikov V., et al. Corrosion of oil and oil products storage tanks / Tekhnadzor. 2015. N 11(108). P. 540 – 541 [in Russian].
 2. Bystrova O. N. Local carbon steel corrosion in reservoirs for wastewater treatment / Vestn. Tekhnol. Univ. 2016. Vol. 19. N 4. P. 43 – 46 [in Russian].
 3. Uhlig H. H., Revie R. W. Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. — Leningrad: Khimiya, 1989. — 456 p. [Russian translation].
 4. Beleevesky V. S., Kudelin Yu. I. Corrosion: theory and practice. — Moscow: Sputnik+, 2011. — 275 p. [in Russian].
 5. Novikov V. F., Ustinov V. P., Muratov K. R., et al. About possibilities of magnetic method for control of steel resistance corrosion / Korroziya Mater. Zashita. 2018. N 8. P. 34 – 38 [in Russian].
 6. Novikov V. F., Sokolov R. A., Neradovskiy D. F., Muratov K. R. A technique for predicting steel corrosion resistance / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 289. Is. 1. P. 12.
DOI: 10.1088/1757-899X/289/1/012013
 7. Scorcelletti V. V. Theoretical foundations of metal corrosion. — Leningrad: Khimiya, 1973. — 284 p. [Russian translation].
 8. Gulyaev A. P. Metallovedenie. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 544 p. [in Russian].
 9. Pomazova A. V., Panova T. V., Gering G. I. The effect of the structure's heterogeneity on the corrosion resistance of the outer surface of carbon steel pipes 20 used in thermal power engineering / Vestn. Yuzh.-Ural. Gos. Univ. 2014. Vol. 14. N 4. P. 37 – 44 [in Russian].
 10. Chuvildeev V. N., Kopylov V. I., Nokhrin A. V., et al. The effect of the local chemical composition of grain boundaries on the corrosion resistance of a titanium alloy / Pis'ma Zh. Tekhn. Fiz. 2016. Vol. 42. N 24. P. 24 – 32 [in Russian].
 11. Gutman E. M. Mechanochemistry of metals and corrosion protection. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 270 p. [in Russian].
 12. Movchan T. G., Esipova N. E., Yeryukin P. V., et al. Mechanochemical effects in metal corrosion processes / Zh. Obshch. Khim. 2005. Vol. 75. N 11. P. 1761 – 1767 [in Russian].
 13. Matyuk V. F., Burak V. A. Quality control of tempering hardened products from structural medium-carbon steels by pulsed magnetic method / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 9. P. 31 – 36 [in Russian].
 14. Mikheev M. N., Gorkunov E. S. Magnetic methods of non-destructive testing of the structural state and strength characteristics of heat-treated products: Review / Defektoskopiya. 1985. N 3. P. 3 – 21 [in Russian].
 15. Lobanov M. L., Sysolyatina I. P., Chistyakov V. K., et al. On the possibility of non-destructive testing of grain size at intermediate stages of production of electrical steel / Defektoskopiya. 2003. N 8. P. 55 – 70 [in Russian].
 16. Bida G. V., Nichipuruk A. P. Magnetic properties of heat-treated steels. — Yekaterinburg: Inst. Fiz. Met. UrO RAN, 2005. — 218 p. [in Russian].
 17. Kiselev V. G., Kalyutik A. A. Features of the influence of corrosive elements on the localization of metal destruction processes when laying pipelines in the ground / Izv. Vuzov. 2015. N 1 – 2. P. 3 – 10 [in Russian].
 18. Polyanskaya I. L., Shchukina V. N. Investigation of decarburization of macroscopic corrosion damage / Uch. Zap. Komsmolsk.-na-Amure Gos. Tekhn. Univ. 2017. Vol. 1. N 3(31). P. 92 – 96 [in Russian].
 19. Novikov V. F., Prilutskiy V. V. Properties of local magnetization in the form of a strip and the possibility of its use for non-destructive testing / Defektoskopiya. 2014. N 7. P. 24 – 30 [in Russian].
 20. Bida G. V., Nichipuruk A. P. Multiparameter methods in magnetic structroscopy and non-destructive testing of mechanical properties of steels / Defektoskopiya. 2007. N 8. P. 3 – 24 [in Russian].
 21. Birger I. A. Technical diagnostics. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1978. — 240 p. [in Russian].
 22. Ustinov V. P., Novikov V. F., Muratov K. R., et al. The peculiarity of the work of electrochemical protection with local anodes in northern conditions / Akad. Zh. Zapad. Sibiri. 2016. Vol. 12. N 1(62). P. 25 – 27 [in Russian].
 23. Novikov V. F., Neradovsky D. F., Sokolov R. A. The use of quasi-static magnetic hysteresis loops to control the structure of steel / Vestn. Perm. Nats. Issl. Politekhn. Univ. 2016. Vol. 18. N 2. P. 38 – 49 [in Russian].
DOI: 10.15593/2224-9877/2016.2.03
 24. Novikov V. F., Muratov K. R., Sokolov R. A., Ustinov V. P. Determination of corrosion resistance of low-alloy steels by magnetic method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 5. P. 31 – 36 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-5-31-36
 25. Sokolov R. A., Novikov V. F., Muratov K. R., Venediktov A. N. Assessment of the effect of the steels structure dispersion on its magnetic and mechanical properties / Obrab. Metallov. Tekhnol. Oborud. Instr. 2021. Vol. 23. N 4. P. 93 – 110 [in Russian]. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.4-93-110
 26. Kuleev V. G., Tsarkova T. P. On the influence of plastic stretching of steels on the dependence of coercive force on elastic compressive stresses / Defektoskopiya. 2014. N 2. P. 34 – 45 [in Russian].
 27. Sokolov R. A., Novikov V. F., Muratov K. R., Venediktov A. N. Determination of the relationship between the factor of grain size factor and the corrosion rate of structural steel / Obrab. Metallov. Tekhnol. Oborud. Instr. 2020. Vol. 22. N 3. P. 106 – 125 [in Russian].
DOI: 10.17212/1994-6309-2020-22.3-106-125
 28. Sokolov R. A., Novikov V. F., Muratov K. R., Venediktov A. N. Influence of Surface Treatment of Construction Steels on Determination of Internal Stresses and Grain Sizes Using X-ray Diffractometry Method / Materials Today: Proceedings. 2019. P. 2584 – 2585.
DOI: 10.1016/j.matpr.2019.09.015

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-51-63>**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК АДГЕЗИИ
В СИСТЕМАХ С ТЕПЛОЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

© Елена Николаевна Федорова^{1,2}, Надежда Вячеславовна Суходоева^{1*},
Владимир Викторович Москвичев^{1,2}, Нина Валерьевна Огорельцева¹,
Юрий Олегович Климкин¹

¹ Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, г. Красноярск, Свободный просп., д. 79.

² Красноярский филиал Федерального исследовательского центра информационных и вычислительных технологий, Россия, 660049, г. Красноярск, просп. Мира, д. 53; *e-mail: suhodoevanadezda@gmail.com

*Статья поступила 31 марта 2022 г. Поступила после доработки 8 июня 2022 г.
Принята к публикации 29 июля 2022 г.*

Системы теплозащитных покрытий (ТЗП) широко используют в современных высокотемпературных авиационных газовых турбинах для защиты поверхностей лопаток от газовой коррозии и воздействия высоких рабочих температур. Для прогнозирования долговечности систем с ТЗП одним из ключевых является параметр, характеризующий сопротивление отслоению (адгезию) на поверхностях раздела. Цель работы — анализ существующих методов количественного определения характеристик адгезии для многослойных теплозащитных покрытий и защитных оксидных слоев на поверхности жаропрочных сплавов на основе никеля и выявление причин разброса показателей адгезии. Рассмотрены теоретические предпосылки для определения характеристик адгезии. Показано отсутствие национальных стандартов для их оценки и отмечен значительный разброс значений, полученных при использовании международных документов, регламентирующих испытания, и авторских методик. Значения интенсивности высвобождения упругой энергии деформации варьируются 0,3 до 230 Дж/м² в зависимости от метода определения, условий эксперимента и параметров системы. Причины разброса значений условно разделены на две группы: 1 — внутренние, обусловленные особенностями формирования слоев ТЗП и температурным воздействием, определяющие величину и характер распределения остаточных деформаций и напряжений, а также направление, по которому инициируется разрушение; 2 — внешние, обусловленные особенностями проведения испытаний и обработки результатов. Показана необходимость комплексного подхода к оценке характеристик адгезии, учитывающего влияние внешних и внутренних факторов.

Ключевые слова: система теплозащитных покрытий; защитные оксидные слои; жаропрочные сплавы на основе никеля; поверхности раздела; адгезия; методы определения характеристик адгезии.

**METHODS FOR CHARACTERIZING THE INTERFACIAL ADHESION
IN THERMAL BARRIER COATING SYSTEMS**

© Elena N. Fedorova^{1,2}, Nadezhda V. Sukhodoeva^{1*}, Vladimir V. Moskvichev²,
Nina V. Ogoreltceva¹, Yuri O. Klimkin¹

¹ Siberian Federal University, 79, Svobodny prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia.

² Krasnoyarsk Branch of the Federal Research Center for Information and Computational Technologies, 53, prosp. Mira, Krasnoyarsk, 660049, Russia; *e-mail: suhodoevanadezda@gmail.com

Received March 31, 2022. Revised June 8, 2022. Accepted July 29, 2022.

Thermal barrier coatings (TBC) are widely used to protect the hot section structural components, such as aircraft gas turbine, against hot corrosion and large thermal gradients during the service life. The resistance to interfacial debonding (adhesion) is one of the key factors for predicting the TBC durability during operation. The goal of the study is analysis of the existing approaches to quantification of the interfacial adhesion for multi-layered thermal barrier coating systems and thermally-grown oxide on Ni-based superalloys and discussion of the problem regarding the reasons for a large spread of the adhesion characteristics. Theoretical prerequisites for determining the adhesion characteristics are considered to provide a

theoretical background for quantification of the interfacial adhesion. The absence of national standard tests applicable to TBC is marked along with a significant scatter of the values obtained using international test-regulating documents and proprietary technologies. The values of the intensity of the strain energy release are found to vary from 0.3 to 230 J/m² depending on the method for measuring adhesion, experimental details and type of the system considered. The factors that determine a large spread of the interfacial adhesion values were divided into two groups: 1 — intrinsic, attributed to the features of TBC layer formation and temperature affecting the value and distribution of residual strains and stresses and direction of the failure initiation; 2 — extrinsic, which are related to test conditions and technique of experimental data processing. A complex approach involving both intrinsic and extrinsic parameters is required to address the problem of interfacial adhesion quantification.

Keywords: TBC system; thermally-grown oxide; Ni-based superalloy; interfaces; adhesion; methods for quantification of adhesion characteristics.

Введение

Многие конструктивные элементы энергетического, авиационного и ракетно-космического назначения эксплуатируются в условиях высоких температур и агрессивных сред. В зависимости от уровня нагруженности, условий эксплуатации и типа материала создают и совершенствуют различные технологии защиты металлических поверхностей. С одной стороны, разрабатывают составы и методы подготовки поверхностей сплавов, способствующие росту защитных оксидных слоев непосредственно при высокотемпературном воздействии, с другой — способы нанесения теплозащитных покрытий. При любом решении наряду с исследованием механизмов высокотемпературного окисления и коррозии металлических элементов конструкций важно определять параметры, характеризующие сопротивление отслоению (адгезию) защитных слоев и покрытий. Теплозащитные покрытия представляют собой многослойные системы с выраженной структурной неоднородностью, обусловленной различием термомеханических свойств компонентов, что дополнительно осложняет задачу определения количественных характеристик адгезии.

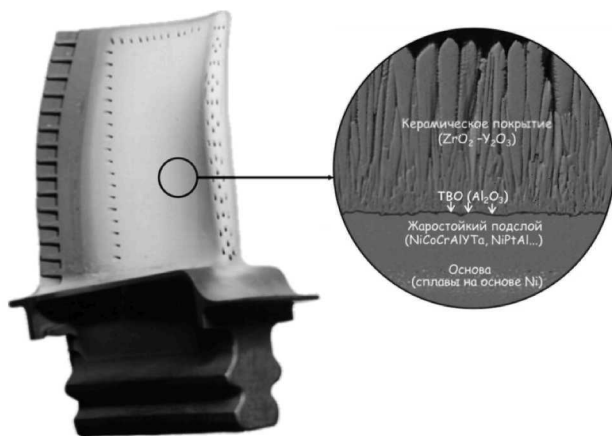


Рис. 1. Рабочая лопатка газотурбинного двигателя и типичная микроструктура теплозащитных покрытий

Fig. 1. A gas turbine engine blade and a typical microstructure of thermal barrier coatings

На рис. 1 показана типичная микроструктура теплозащитных покрытий (ТЗП, или ТБС — Thermal Barrier Coatings), полученных по технологии электронно-лучевого физического осаждения из паровой фазы (ЕВ-РВД), для защиты сплавов на основе никеля, из которых изготовлены рабочие лопатки газовых турбин.

Адгезия на границе раздела основной материал/покрытие в системах ТЗП во многом определяется свойствами защитного оксидного слоя (далее — ТВО, или TGO — Thermally Grown Oxide), который формируется на поверхности жаростойкого металлического подслоя (ЖСП, или BC — Bond Coat) при высокотемпературном воздействии.

Формирование ТВО происходит в результате взаимодействия кислорода, поступающего из внешней системы охлаждения через пористый слой керамического теплобарьерного покрытия (КП, или TC — Top Coat), с алюминием, содержащимся в ЖСП.

Таким образом, вместе с ТВО формируются две поверхности раздела: 1 — между слоями ЖСП и ТВО; 2 — между слоями ТВО и КП (рис. 2). Нарушение адгезии на одной или двух указанных поверхностях раздела в условиях дли-

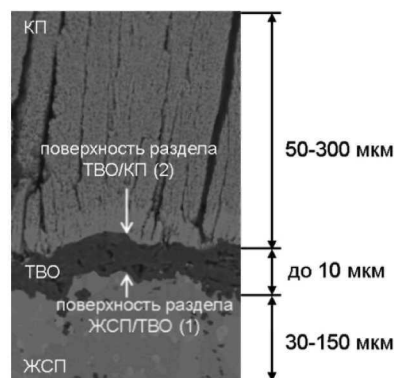


Рис. 2. Изображение фрагмента поперечного среза ТЗП в режиме обратно-отраженных электронов; поверхности раздела: 1 — ЖСП/ТВО; 2 — ТВО/КП

Fig. 2. Backscattered electron (BSE) image of the TBC cross-section for two interfaces: 1 — BC/TGO; 2 — TGO/TC

тельной эксплуатации, обусловленное высокими остаточными напряжениями при циклическом изменении температуры (от 1100 °С до комнатной), является одной из наиболее значимых проблем обеспечения долговечности ТЗП [1].

Способность жаростойких и жаропрочных сталей и сплавов при определенных условиях высокотемпературного воздействия и свойствах поверхности формировать защитные оксиды используют не только в системах с ТЗП. Защитные оксидные слои применяют в качестве естественного барьера диффузии кислорода для различных металлических поверхностей, непосредственно контактирующих с окислительной атмосферой, например, для жаростойких аустенитных сталей, широко используемых в энергетической отрасли [2, 3].

Формирующиеся при окислении жаростойких сталей и жаропрочных сплавов защитные оксидные системы зачастую являются многослойными и характеризуются наличием внутренних поверхностей раздела, что обусловлено различными механизмами роста оксидов за счет диффузии в процессе окисления (анионный, катионный, смешанный механизмы). Вопрос определения адгезии на поверхностях раздела для них также актуален.

Нормативные методы определения характеристик адгезии

В настоящее время испытания для определения количественных характеристик адгезии теплозащитных покрытий и защитных оксидных слоев в России не стандартизированы. Существующие нормативные документы регламентируют испытания на адгезию лакокрасочных покрытий к окрашиваемой поверхности или клеевых соединений и не могут быть применены для рассматриваемых систем, формирующихся за счет диффузионных процессов.

По результатам испытаний, как правило, проводят только качественную оценку адгезии. Например, понятие адгезии согласно ГОСТ 31149–2014 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза» формулируется как устойчивость к отслаиванию, а результаты испытаний классифицируются с использованием балльной шкалы, которая применяется также в ГОСТ 15140–78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии».

ГОСТ 28574–2014 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий» регламентирует методы испытаний для определения адгезии защитных покрытий для бетонных и железобетонных конструкций. При отрыве покрытия количественно

определяется прочность адгезии по силе отрыва, для наклеиваемых пленочных покрытий (толщиной не менее 0,5 мм) — прочность адгезии по силе отклеивания. Определение прочности адгезии лакокрасочных покрытий (одно-, многослойных покрытий или системы покрытий), нанесенных на различные окрашиваемые поверхности, методом отрыва регламентирует ГОСТ 32299–2013 (ISO 4624:2002) «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва». Испытания проводят на образцах, предварительно склеенных между собой, а прочность адгезии определяют разрывным усилием. По итогам испытаний характер разрушения оценивают как средний процент площади с соответствующим типом разрушения покрытия (адгезионный или когезионный тип).

Перечисленные методы не могут быть применены для оценки количественных характеристик адгезии в рассматриваемых системах по причине малых толщин защитных оксидных слоев и теплозащитных покрытий (от нескольких мкм до 0,5 мм) и принципиальной разницы в природе формирования границ раздела.

Обзор стандартизированных методов оценки прочности адгезии газотермических покрытий приведен в [4]. Несмотря на то, что некоторые из рассмотренных методов (нормального отрыва, штифтовой, метод сдвига) могут быть адаптированы для покрытий толщиной 0,1–0,5 мм, авторы отмечают неравномерность нагружения по площади контакта покрытия с основным материалом, которая приводит к заниженным/завышенным значениям прочности адгезии.

Зарубежные нормативные документы регламентируют испытания для определения характеристик адгезии тонких покрытий, полученных методами термического напыления. К ним относятся испытания на отрыв (ASTM C633 “Thermal spray coating. Tension testing”, ISO 14916 “Thermal spray coating — Determination of tensile adhesive strength”), метод индентирования (ISO 20267 “Thermal spraying — Determination of interfacial toughness of ceramic coatings by indentation”, ISO 19207 “Thermal spraying — Classification method of adhesive strength by indentation”) и скретч-испытания (ASTM C1624 “Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing”, DIN EN 1071-3 “Advanced technical ceramics — Methods of test for ceramic coatings — Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test”, ISO 27307 “Thermal spraying — Evaluation of adhesion/cohesion of thermal spraying ceramic coatings by transverse scratch testing”).

В исследовательской практике широко распространены как перечисленные выше стандар-

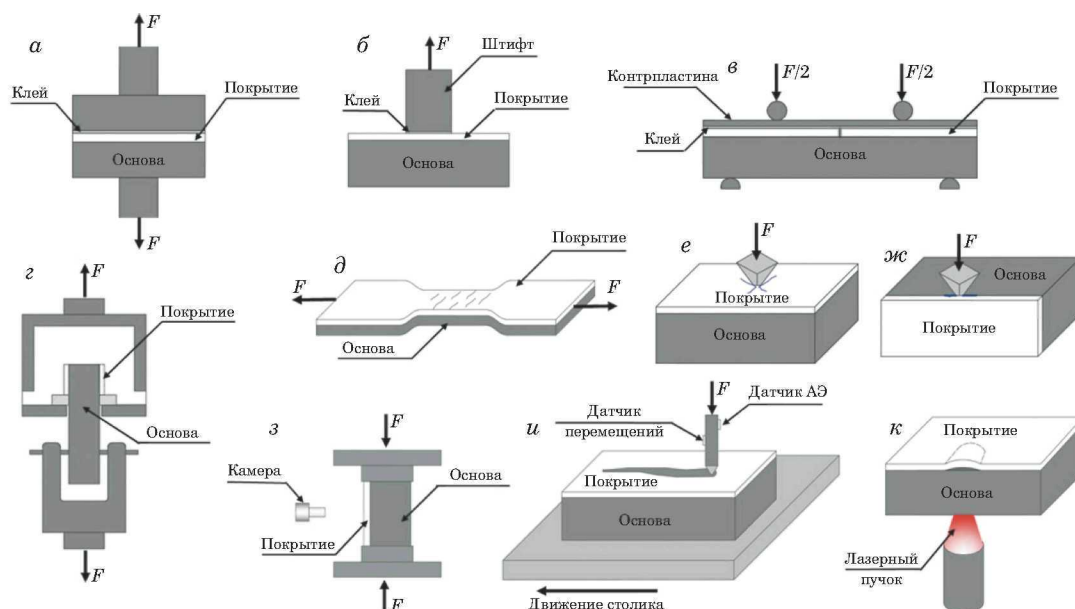


Рис. 3. Схематическое представление методов испытаний для определения характеристик адгезии: *а* — метод нормального отрыва; *б* — штифтовой метод; *в* — четырехточечный изгиб; *г* — barb pullout test; *д* — растяжение; *е* — индентирование поверхности покрытия; *жс* — внедрение индентора на поверхность раздела основной материал/покрытие; *з* — сжатие для инициации вздутия; *и* — скретч-тест; *к* — воздействие лазером для инициации вздутия

Fig. 3. Schematic representation of adhesion characterization techniques: *a* — pull-off method; *b* — pin method; *c* — four-point bending; *d* — barb pullout test; *e* — tensile testing; *f* — coating indentation; *g* — substrate/coating interface indentation; *h* — strain-to-fail compression test to initiate buckling; *i* — scratch test; *j* — laser shock adhesion test to initiate buckling

тизированные, так и другие методы испытаний, адаптированные к рассматриваемым системам с ТЗП, которые не регламентированы стандартами: четырехточечный изгиб специальных образцов с пластиной для увеличения жесткости при различной конфигурации надрезов [5 – 7]; растяжение специальных образцов в камере электронного микроскопа [1, 8, 9]; сжатие для инициации вздутия [10 – 12]; различные варианты испытаний на сдвиг (barb pullout, pushout) [13 – 16]; воздействие лазером для инициации вздутия [17]. Методы индентирования и скретч-испытаний для определения характеристик адгезии теплозащитных покрытий и защитных оксидных слоев подробно представлены в работах [18 – 25]. Количественная оценка адгезии тонких покрытий методом скретч-испытаний выполнена авторами работы [26]. При использовании перечисленных методов испытаний наблюдается существенный разброс определяемых значений, причины которого будут рассмотрены ниже.

Цель данной работы — анализ существующих методов количественного определения характеристик адгезии многослойных теплозащитных покрытий и защитных оксидных слоев, в частности, применительно к жаропрочным сплавам на основе никеля, а также обсуждение причин разброса показателей адгезии.

Теоретические предпосылки методов испытаний

Для определения параметров, характеризующих сопротивление отслоению по поверхности раздела основной материал/покрытие, необходимо инициировать отслоение защитного слоя или покрытия от металлической основы за счет использования некоторой движущей силы или накопленной энергии. При этом критическая величина силы или накопленной энергии, которая приводит к разрушению по границе раздела, является основным измеряемым параметром.

В зависимости от причины, вызывающей отслоение, методы определения характеристик адгезии можно условно разделить на две основные группы: механические, которые реализуются за счет приложения внешней нагрузки при адаптированных к рассматриваемой системе механических испытаний на образцах различной геометрии, и физические, например, локальный нагрев. Схематично различные способы реализации испытаний для определения характеристик адгезии представлены на рис. 3.

Особенности формирования или эксплуатации рассматриваемых систем покрытий в условиях высокотемпературного изотермического или циклического окисления обуславливают необходимость отдельного рассмотрения методов, учитывающих комбинированное физико-химиче-

ское и механическое воздействие. Поэтому необходимо различать испытания при комнатной температуре после окисления и испытания в процессе высокотемпературного воздействия, моделирующего режимы эксплуатации.

К отдельной группе можно отнести неразрушающие методы: математического и численного моделирования; методы получения 3D-изображений и исследования локальных зон разрушения, например, метод конечных элементов (МКЭ) с использованием модели когезионной зоны (CZM — Cohesive Zone Model), теорию функционала плотности (ТФП, или DFT — Density Functional Theory), инфракрасную термографию, рентгеновскую микротомографию, ламинаграфию с использованием синхротронного излучения (SRCL — Synchrotron-radiation computed laminography).

Более подробно остановимся на механических испытаниях, для обработки и анализа результатов которых чаще всего используют подходы линейно-упругой механики разрушения или их сочетание с элементами теории устойчивости в комплексе с расчетами МКЭ.

С термодинамической точки зрения истинная работа адгезии поверхности раздела W_{ad} — это количество энергии, необходимое для образования новых поверхностей в структурно-целостной системе:

$$W_{ad} = \gamma_s + \gamma_c - \gamma_{sc}, \quad (1)$$

где γ_s и γ_c — удельная поверхностная энергия основного материала и покрытия; γ_{sc} — энергия поверхности раздела основной материал/покрытие.

Истинная (термодинамическая) работа адгезии W_{ad} — величина, постоянная для конкретной границы раздела основной материал/покрытие, зависящая от типа связи между контактирующими материалами и от свойств поверхности (чистоты, шероховатости) [27]. Значения истинной работы адгезии поверхности раздела для рассматриваемой пары (металлический материал основы/керамическое покрытие) составляют порядка 0,5 – 2 Дж/м² [27, 28].

Запасенная в материале (на поверхности раздела) упругая энергия высвобождается при росте трещины, что количественно характеризуется величиной интенсивности высвобождения упругой энергии G . Условие распространения трещины при сохранении энергетического баланса:

$$G = -\partial U / \partial A = \Gamma(\Psi), \quad (2)$$

где ∂U — изменение (уменьшение) запасенной энергии упругих деформаций, которая высвобождается по мере роста трещины; ∂A — изменение (увеличение) площади трещины; $\Gamma(\Psi)$ называют

вязкостью разрушения (отслоения) для рассматриваемой поверхности раздела, другими словами, это величина, характеризующая сопротивление распространению трещины вдоль поверхности раздела в зависимости от угла Ψ , который определяется типом нагружения. В упругом случае при использовании классической теории А. Гриффитса вязкость отслоения поверхности раздела $\Gamma(\Psi)$ считается равной термодинамической работе адгезии W_{ad} .

Согласно работам А. Гриффитса, трещина будет расти лишь в том случае, если высвобождаемая при этом энергия достаточна для образования новых поверхностей:

$$\partial U / \partial A + 2\gamma_F = 0, \quad (3)$$

где γ_F — энергия разрушения (отслоения) для рассматриваемой поверхности раздела.

Для экспериментального определения поверхностной энергии Е. Орованом и др. было предложено заменить величину γ_F на удельную энергию разрушения, или интенсивность высвобождения упругой энергии:

$$G = 2\gamma_F. \quad (4)$$

Величина $G = \Gamma(\Psi)$ характеризует не только разрушение молекулярных связей на поверхности раздела двух разнородных материалов, поэтому она отличается от истинной работы адгезии поверхности раздела W_{ad} и может трактоваться как практическая (или фактическая) работа адгезии W , измеряемая при механических испытаниях.

В процессе механических испытаний даже при относительно хрупком разрушении происходит диссипация энергии за счет пластического деформирования, накопления повреждаемости и внутреннего трения в вершине трещины, что показано в работах Е. Орована и Дж. Ирвина, сформулировавших теорию квазихрупкого разрушения [29]. Величина диссипации энергии зависит от угла Ψ , который определяется типом нагружения.

Минимальные критические значения вязкости разрушения (отслоения) поверхности раздела Γ_c (или G_c — интенсивности высвобождения упругой энергии) характерны для малых углов Ψ и наблюдаются при нормальном отрыве (I тип), максимальные — при сдвиге (II тип) (рис. 4) [27].

При рассмотрении методов испытаний (см. рис. 3) и описании процессов разрушения ТЗП используют различные обозначения и термины для определяемых величин. Итак, по результатам механических испытаний находят следующие характеристики:

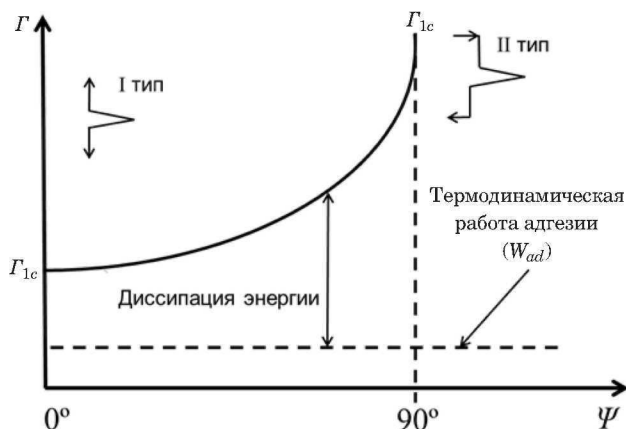


Рис. 4. Вязкость разрушения Γ (отслоения) поверхности раздела как функция угла Ψ

Fig. 4. Interfacial fracture toughness as a function of Ψ angle [adapted from 27]

1) прочность адгезии при отрыве или сдвиге — напряжения $\sigma_{\text{адг}}$ или $\tau_{\text{адг}}$, характеризующие возникновение отслоения по поверхности раздела (Па);

2) интенсивность высвобождения упругой энергии деформации G , или удельную энергию разрушения, равную практической (фактической) работе адгезии W в упругом случае, или равнозначную величину, которую называют вязкостью разрушения (отслоения) поверхности раздела Γ (Дж/м²);

3) коэффициенты интенсивности напряжений при различных типах нагружения: K_I — при отрыве, K_{II} — при сдвиге, $K_{I+II} = f(\Psi)$, где $\Psi = \text{tg}^{-1}(K_{II}/K_I)$, — при смешанном нагружении (Па · м^{1/2}).

При определении характеристик адгезии в процессе испытаний с использованием схем, представленных на рис. 3, регистрируют критические значения нагрузок F , при которых появляется отслоение на поверхности раздела, критические размеры дефектов l , размеры отпечатка индентора d , смещения берегов трещин (v), физические характеристики (например, сигнала акустической эмиссии при скретч-испытаниях). По этим данным на основе соответствующих моделей расчетными методами определяют критические значения напряжений σ_c , интенсивности высвобождения упругой энергии G_c , коэффициента интенсивности напряжений K_c .

Экспериментальные оценки и причины разброса характеристик адгезии

Анализ литературных данных свидетельствует о значительном разбросе определяемых характеристик адгезии для рассматриваемых систем, например, в зависимости от метода опре-

деления, условий эксперимента и характеристик системы значения интенсивности высвобождения упругой энергии деформации варьируются 0,3 до 230 Дж/м² (табл. 1).

Среди причин разброса значений экспериментально определяемых характеристик адгезии также можно выделить внутренние особенности рассматриваемых систем ТЗП или защитных оксидных слоев, обусловленные режимами формирования и поведения при высокотемпературном воздействии, и внешние, связанные с условиями испытаний и подходами, используемыми при анализе и обработке результатов.

Учёт внутренних и внешних особенностей вносит значительный вклад в понимание как химических, так и физико-механических аспектов определения характеристик адгезии и может существенно изменить взгляд на интерпретацию полученных результатов.

Внутренние особенности рассматриваемых систем теплозащитных покрытий, такие как материал ЖСП, сегрегация примесей на поверхности раздела ЖСП/ТВО, метод нанесения КП, влияют на однородность химического, фазового состава и микроструктуру слоев ТЗП, а также геометрические параметры системы (толщину слоев и геометрию поверхностей раздела), определяют величину и характер распределения остаточных напряжений в ТВО и направление формирования поверхностей разрушения. В зависимости от перечисленных факторов разрушение может инициироваться на одной из поверхностей раздела (см. табл. 1): 1 — между слоями ЖСП и ТВО; 2 — между слоями ТВО и КП (адгезионный механизм). Разрушение может также зарождаться внутри слоев ТВО и КП (когезионный механизм).

К внешним причинам разброса значений при определении характеристик адгезии могут быть отнесены следующие факторы: влияние моды (типа) нагружения и выбор соответствующего метода испытаний; особенности эксперимента (использование клеевых соединений, точность при нанесении надрезов, чувствительность измерительной аппаратуры); сложность точного определения механизма разрушения, а следовательно и выбора модели для расчета, в которой могут быть не учтены неоднородность микроструктуры ТВО через физико-механические свойства, остаточные напряжения в ТВО, пластическое поведение и ползучесть материала ЖСП или основы.

Методические и технологические факторы

В табл. 1 приведены значения характеристик адгезии, полученные при использовании различных методов испытаний, а также особенности

Таблица 1. Характеристики адгезии, полученные при различных методах испытаний**Table 1.** Adhesion characteristics obtained using different testing techniques

Метод испытаний, схема	Особенности ТЗП			Поверхность раздела при разрушении (см. рис. 2)	Температурное воздействие	Характеристики адгезии, Дж/м ²	Источник
	ЖСП	Толщина ТВО — $h_{\text{ТВО}}$, мкм	Метод нанесения КП				
Barb pullout — сдвиг (см. рис. 3, з)	NiCoCrAlY	0,5	EB-PVD	1 и 2	Только нанесение КП	60 – 90	[14]
Pushout — сдвиг	NiAlPt	2,2 – 2,7	APS	2	Изотермическое: $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10, 50, 200\text{ ч}$	230 $\Rightarrow$ 30 (влияние хим. состава ЖСП, t)	[15]
	NiAlPtHf, 2,6 – 3,5						
	NiCoCrAlY	3,3 – 3,8					
	NiCoCrAlY	до 12	APS	1, 2, по слою ТВО, по слою КП (влияние T , t , $h_{\text{ТВО}}$)	Изотермическое: $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10, 50, 100, 200\text{ ч}$	92 $\Rightarrow$ 11 ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$, влияние t) 115 $\Rightarrow$ 211 $\Rightarrow$ 74 ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, влияние t)	[16]
Strain-to-fail — сжатие для инициации вздутия (см. рис. 3, з)	Pt-диффуз. γ -Ni- γ' -Ni ₃ Al на René N5, CMCX-4 (образцы лопаток)	0,5 (после нанесения КП), 3 ($t = 45\text{ ч}$)	EB-PVD	René N5: 1, CMCX-4: 1, по слою ТВО	Изотермическое: $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15, 30, 45\text{ ч}$, циклическое (для оценки срока службы): 10 мин нагрев, $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ мин}$, 10 мин охлаждение	René N5: 33 $\Rightarrow$ 12 (влияние t), CMCX-4: 30 $\Rightarrow$ 21 (влияние t)	[11]
Сжатие для инициации вздутия и модель когезионной зоны МКЭ	NiCrAlY	—	APS	ЖСП/КП (без учета влияния ТВО)	Только нанесение КП	100 – 130	[12]
Четырехточечный изгиб, различное положение надреза (см. рис. 3, в)	β -(Ni, Pt)Al	0,5 (после нанесения КП) 5 – 6 ($t = 100\text{ ч}$)	EB-PVD	1, 2 и по слою ТВО	Циклическое: 8 мин нагрев, $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ мин}$, 4 мин охлаждение	0,3 – 50 (влияние положения надреза и механизма отслоения)	[7]
Wedge indentation — внедрение индентора на поверхность раздела (см. рис. 3, ж)	CoNiCrAlY	2,9 ($t = 10\text{ ч}$), 6,5 ($t = 200\text{ ч}$)	APS	1, 2, по слою ТВО, по слою КП (слияние и сквозное распространение трещины)	Изотермическое: $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0, 10, 50, 100, 200\text{ ч}$	117 $\Rightarrow$ 136 $\Rightarrow$ 20 (влияние t)	[21]
Laser shock adhesion test — воздействие лазером для инициации вздутия (см. рис. 3, к)	(Ni, Pt)Al	0,7 – 1 (после нанесения КП), 2 – 4 ($N = 200$ циклов)	EB-PVD	2	Циклическое: 10 мин нагрев, $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 50\text{ мин}$, 15 мин охлаждение до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($N = 500$ циклов)	5 – 36 (влияние N)	[17]

Примечание: T — температура; t — время изотермической выдержки; N — количество циклов при циклическом режиме; EB-PVD — технология электронно-лучевого физического осаждения из паровой фазы; APS — технология атмосферного плазменного напыления.

рассматриваемых систем и температурного воздействия.

Авторы работ [13 – 16] для определения интенсивности высвобождения энергии деформации G_i , или вязкости отслоения поверхности раздела G_i , использовали метод сдвига при несколько отличающихся схемах реализации — burb pullout [14] (см. рис. 3, *з*), pushout [13, 15, 16]. Данный метод позволяет инициировать разрушение по типу II (сдвиг, $\Psi = 90^\circ$), который наиболее близок к механизму разрушения слоя ТВО в условиях сжатия на этапе охлаждения. В работе [14] описаны результаты испытания образцов непосредственно после нанесения ТЗП методом EB-PVD на поверхность жаростойкого подслоя NiCoCrAlY. Значения интенсивности высвобождения энергии деформации G составили 60 – 90 Дж/м², при этом авторы отмечали локальное разрушение сразу по двум поверхностям раздела — 1 и 2. Необходимо отметить, что при обработке результатов испытаний не учитывались свойства ТВО ($h = 0,5$ мкм) и возникающие в слое остаточные напряжения, значения физико-механических свойств материалов ЖСП и КП были взяты из литературных источников.

Авторы работы [15] привели значения $G_{II} = 30 - 230$ Дж/м² для поверхности раздела 2 (ТВО/КП) в зависимости от химического состава ЖСП и времени изотермической выдержки при $T = 1050$ °С, которое составляло t , равное 10, 50, 200 ч (см. табл. 1). При этом независимо от состава ЖСП отмечался рост значений вязкости разрушения при $t = 50$ ч, который авторы предположительно связали с пластической деформацией ЖСП и подтвердили падением значений твердости по Виккерсу.

При увеличении времени выдержки до 200 ч, значения вязкости разрушения снижались, что авторы объясняют увеличением толщины ТВО и ростом остаточных напряжений, которые в данной работе не приведены. Необходимо также отметить отсутствие детального микроструктурного анализа, а также информации о физико-механических свойствах слоев и методике обработки результатов испытаний и расчета G_i .

В работе [16] в развитие предыдущих работ с применением метода pushout более детально исследована вязкость разрушения в системе ТЗП, при этом керамическое покрытие нанесено методом ASP на поверхность NiCoCrAlY. Испытания проводили после изотермического окисления при T , равной 900, 1150 °С, при различном времени выдержки t — 10, 50, 100, 200 ч. Показано, что в зависимости от температуры и времени выдержки формируется ТВО различного фазового состава: α -Al₂O₃, образуется шпинель

(Ni, Co)(Cr, Al)₂O₄ на выпуклых участках при $T = 1150$ °С. Отмечается, что разрушение может происходить как по поверхностям разделов 1 — ЖСП/ТВО, 2 — ТВО/КП, так и по слоям ТВО и КП. При определении G_i авторы учитывали долю отслоений по площади поверхности при обработке результатов испытаний и аналитически оценивали остаточные термические напряжения, однако при этом использовали физико-механические свойства для массивных материалов из литературных источников. Недостатки методов испытаний burb pullout, pushout заключаются в применении специальной оснастки и трудоемкости процесса подготовки образцов.

Измерение прочности адгезии методом четырехточечного изгиба [5 – 7] (см. рис. 3, *в*), как в случае испытаний при сдвиге, осложняется достаточно трудоемким процессом подготовки образцов для испытаний. Перед испытаниями необходимо обеспечить точное нанесение надреза и применение склеивающих композиций для пластины, увеличивающей жесткость тонких покрытий. В зависимости от конфигурации образца и расположения надреза значения интенсивности высвобождения упругой энергии деформации составили от 0,3 до 50 Дж/м².

Методика испытаний при сжатии для инициации вздутия и последующего отслоения покрытия от материала основы (strain-to-fail test) с использованием высокоскоростной видеокамеры для наблюдения развития разрушения (изменения радиуса вздутия) в процессе окисления при $T = 1050$ °С предложена в работах [10, 11] (см. рис. 3, *з*). Авторы определяли вязкость отслоения для КП, нанесенного по технологии EB-PVD на поверхность Pt-диффузионного γ -Ni- γ' -Ni₃Al слоя в качестве ЖСП для образцов монокристаллических сплавов René N5 и CMCX-4. Разрушение инициировано по типу I (отрыв), обработка результатов измерений основана на модели кругового отслоения (кругового вздутия/выпучивания) [30].

С увеличением изотермической выдержки до 15 ч значения вязкости разрушения уменьшались на 30 – 60 % — до 21 и 12 Дж/м² для CMCX-4 и René N5 соответственно (см. табл. 1), при этом авторы [11] учитывали остаточные термические напряжения (–2,2 – 2,8 ГПа), которые определяли экспериментально методом люминесцентной спектроскопии, и модуль Юнга покрытия, полученный методами индентирования и при изгибе консольной балки. В работах [10, 11] также приведен микроструктурный анализ закономерностей разрушения, найденные значения вязкости отслоения авторы сравнивают с результатами других исследований при разрушении по типу I. Согласно представленным данным, значе-

ния G_1 в зависимости от метода испытаний, материала ЖСП, условий изотермического окисления варьируются в диапазоне от 8 до 50 Дж/м².

Сочетание сжатия для инициации вздутия и модели когезионной зоны МКЭ использовали авторы [12], которые проводили расчетно-экспериментальные исследования без высокотемпературного окисления и без учета формирования слоя ТВО. Полученные значения вязкости разрушения для границы раздела КП/ЖСП составили 100 – 130 Дж/м² (см табл. 1), что значительно отличается от ранее полученных результатов [10, 11].

Метод индентирования для определения вязкости разрушения в системе ТЗП использовали при различных вариантах приложения нагрузки и типах индентора. Например, Vasinota и Beuth применяли индентор Роквелла, который внедряли в верхний керамический слой КП (см. рис. 3, *е*) с образованием круговой трещины в зоне, где происходило отслоение КП и/или ТВО от металлической поверхности (ЖСП/сплав) [18]. Авторы измеряли радиус круговой трещины (при известных толщине слоев, механических свойствах и остаточных напряжениях). Для обработки результатов использовали модель кругового вздутия, предложенную Д. Хатчинсоном с соавторами [30]. Подробный анализ такого подхода, основанный на решении задачи о цилиндрическом изгибе плоской пластины, к концам которой приложены сжимающие напряжения и изгибающие моменты, представлен в [31, 32]. Авторы определяли критическое напряжение (σ_c), интенсивность высвобождения упругой энергии деформации (G). Индентор в виде клина также использовали авторы работы [20] для иницирования отслоения покрытия по поверхности раздела в результате пластического деформирования материала основы. Сложность корректного измерения размеров дефекта заключалась в многослойности исследуемой системы, разрушение могло происходить не только по поверхности раздела металл/оксид, но и через толщину слоев покрытия. При обработке полученных данных необходимо также учитывать влияние пластических свойств металлической основы, результаты измерений чувствительны к анизотропии и пористости верхнего слоя КП.

Авторы [21, 33, 34] использовали пирамиду Виккерса для индентирования по поверхности раздела между керамическими и металлическими слоями ТВО/ЖСП (см. рис. 3, *ж*). В результате определяли либо критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IFC} [33, 34] на основании стандарта ISO 20267:2017, либо интенсивность высвобождения упругой энергии деформации (G) [21], используя энергетический под-

ход. В табл. 1 приведены результаты [21], полученные при внедрении индентора в виде клина на поверхность раздела между слоями ЖСП (CoNiCrAlY) и КП ($ZrO_2 - 8Y_2O_3$), нанесенными по технологии ASP. Значения G в зависимости от времени изотермической выдержки при $t = 1100$ °C уменьшились от 117 (0 ч) до 20 Дж/м² (200 ч). Максимальные значения 136 Дж/м² наблюдались при $t = 10$ ч. Такое поведение авторы связали с повышением влияния остаточных термических напряжений при изотермической выдержке более 10 ч, которая приводит к увеличению толщины ТВО, и накоплением микроповреждений.

В качестве основных недостатков метода следует отметить проблему позиционирования индентора строго вдоль поверхности раздела, а также сложность точного измерения длин трещин, которые учитываются при расчете характеристик адгезии, по причине их распространения в глубину образца.

Роль остаточных напряжений

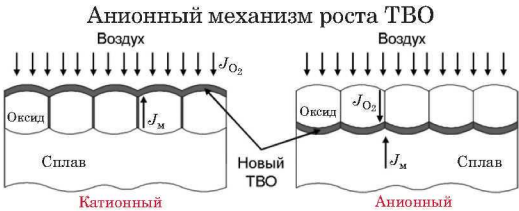
Значительное влияние на полученные в результате испытаний значения характеристик адгезии оказывает учет остаточных деформаций и напряжений, возникающих в слое ТВО при изотермических и циклических температурных режимах и определяющих целостность системы металл/оксид.

Именно остаточные деформации и напряжения, причины которых кратко обобщены в табл. 2, могут приводить к появлению трещин в защитном оксидном слое, ускорять поступление кислорода к защищаемой поверхности сплава, быть причиной потери адгезии и развития отслоений.

Необходимо отметить, что критерий Пиллинга – Бедвордса [35] (см. табл. 2) имеет ряд ограничений для количественного определения деформаций и напряжений, возникающих при росте ТВО. Например, критерий не применим при катионном механизме диффузии, при котором новый оксид формируется на внешней свободной поверхности. В этом случае в новом слое ТВО не возникает напряжений, связанных с заполнением формирующимся оксидом объема расходуемого металла. Напротив, при анионном механизме роста при вычислении напряжений с использованием критерия Пиллинга – Бедвордса получают завышенные значения. Подход также не предполагает учет релаксации напряжений при пластической деформации или разрушении, комплексных механизмов переноса и диффузию по границам зерен. Подробно недостатки подхода Пиллинга – Бедвордса проанализированы в одной из

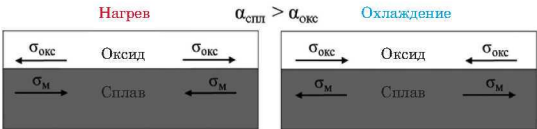
Таблица 2. Причины возникновения остаточных деформаций и напряжений
Table 2. Factors that cause residual deformations and stresses

Тип	Причина возникновения
Деформации и напряжения при формировании и росте ТВО	Различие молярных объемов металлического материала основы ($V_{\text{спл}}$) и оксида ($V_{\text{окс}}$). Критерий сплошности Пиллинга – Бедвордса: $m = V_{\text{окс}}/V_{\text{спл}}$. При $m < 1$ оксидный слой не может быть сплошным; при $1 < m < 2,5$ формируется сплошной оксидный слой, который может иметь защитные свойства.
	Различие параметров кристаллических решеток металлического материала основы и формирующегося оксида (эпитаксиальные напряжения).
	Изменение химического состава металлического материала основы и формирующегося оксида вследствие селективного окисления.
	Точечные дефекты. Уменьшение площади контактной поверхности, изменение параметров кристаллических решеток.



Геометрия образцов и форма поверхности, которая определяет особенности формирования ТВО: анионный на выпуклой и вогнутой поверхностях, катионный на выпуклой и вогнутой поверхностях [35].

Термические деформации и напряжения	Различие коэффициентов линейного температурного расширения (КЛТР) металлического материала основы (сплав на основе Ni) и оксида, а применительно к системе ТЗП — различие КЛТР слоев ЖСП и ТВО.
-------------------------------------	---



основополагающих работ D. R. Clarke [36], который предложил теорию, учитывающую латеральную деформацию при формировании оксидного слоя. Современный подход к анализу деформаций и напряжений роста при формировании ТВО подробно представлен в работах [37 – 40].

Согласно многочисленным экспериментальным данным напряжения роста в ТВО при изотермических режимах окисления достигают значений от 20 – 200 МПа до 1 ГПа [41], при циклических режимах эти напряжения практически полностью нивелируются в результате ползучести металлического материала основы (жаростойких сталей и жаропрочных сплавов). При циклических режимах основное влияние на долговечность конструктивных элементов с ТЗП имеют термические напряжения сжатия, которые возникают во время охлаждения и составляют 2,5 – 5 ГПа.

Для оценки остаточных напряжений используют различные методы: рентгеноструктурный анализ (РСА), рамановскую спектроскопию, фотолюминесцентную спектроскопию (ФЛС), фотолюминесцентную пьезоспектроскопию (ФЛПС), оптико-флуоресцентную спектроскопию (ОФС).

Для определения остаточных термических напряжений и их распределения в слое ТВО в зависимости от температурных режимов, параметров ползучести, геометрии поверхностей раздела, размера и формы микроструктурных дефектов широко применяют метод конечных элементов с использованием модели когезионной зоны. Подробный обзор современного состояния вопроса приведен в работе [42].

Влияние неоднородности фазового состава и микроструктуры

Существенный разброс значений характеристик адгезии связан также с неоднородностью фазового состава и микроструктуры формирующегося слоя ТВО. Как показано в работе [16], слой ТВО в зависимости от состава ЖСП, температуры и времени выдержки, помимо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, может быть представлен комплексными оксидами, например, соединением шпинельного типа $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$. Влияние микроструктуры оксидного слоя на значения работы адгезии при скретч-испытаниях показано и учтено при проведении расчетно-экспериментальных исследований в работах [25, 43].

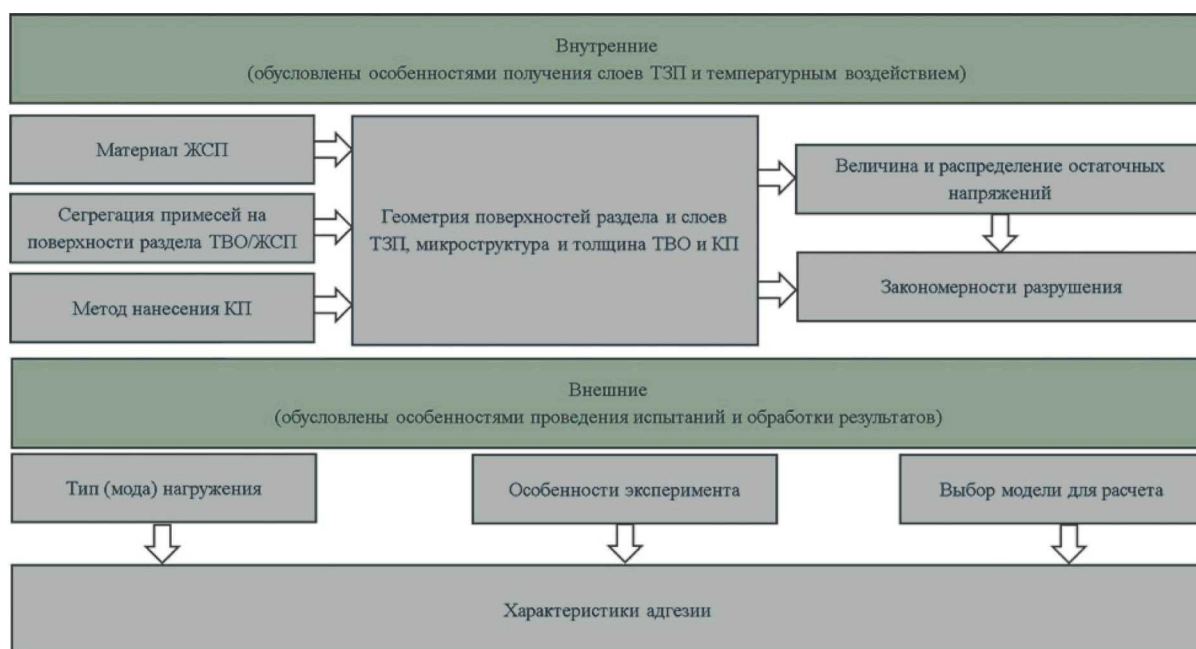


Рис. 5. Основные причины разброса характеристик адгезии

Fig. 5. The main factors determining a spread of the interfacial adhesion characteristics

Микроструктурные аспекты разрушения ТВО на поверхности двух типов нержавеющей аустенитных сталей с близким химическим составом — AISI 304L и AISI 303, отличающихся содержанием серы, детально исследованы авторами [44] с использованием in-situ испытаний на растяжение в камере электронного сканирующего микроскопа. Установлена корреляция между механизмами разрушения, микроструктурой, механическими и адгезионными свойствами оксидных слоев. Микроструктурные отличия между двумя сталями в процессе окисления авторы объясняют объемным содержанием включений MnS в основном материале. Показано, что вязкость разрушения границы раздела металл/оксид в значительной степени определяется толщиной оксидного слоя, химическим составом основного материала и локализацией зон внутреннего окисления.

Использование теоретических значений физико-механических свойств, полученных на стандартных образцах без учета неоднородности микроструктуры, также оказывает значительное влияние на значения показателей адгезии. Например, при проведении уточнённых расчетов работы адгезии после скретч-испытаний установлено [25, 41, 43], что при использовании экспериментальных значений модуля Юнга, определенных методом наноиндентирования, работа адгезии на 20 % больше, чем полученная с учетом его теоретических значений.

Заключение

Отмечено отсутствие национальных стандартов для определения количественных характеристик адгезии теплозащитных покрытий и защитных оксидных слоев. Представлен обзор методов определения характеристик адгезии, разрабатываемых коллективами авторов, а также регламентированных зарубежными нормативными документами. Отмечен значительный разброс значений показателей адгезии, полученных разными методами. Причины такого разброса схематично показаны на рис. 5 и условно могут быть разделены на две группы — внешние и внутренние.

В зависимости от перечисленных внутренних факторов разрушение в системе ТЗП инициируется на одной из поверхностей раздела: 1 — между слоями ЖСП и ТВО; 2 — между слоями ТВО и КП (адгезионный механизм). Разрушение может также зарождаться внутри слоев ТВО и КП (когезионный механизм).

Внешние факторы, которые во многом связаны с проведением испытаний, обработкой результатов и выбором модели для количественного определения характеристик, напрямую влияют на получаемые значения.

Таким образом, при количественном определении характеристик адгезии для многослойных теплозащитных покрытий и защитных оксидных слоев требуется комплексный подход, учитывающий влияние перечисленных факторов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FSRZ-2020-0011).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Evans H. E.** Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms / *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1512 – 1521.
2. **Kofstad P.** High Temperature Corrosion. — New York: Elsevier Science Publishing Co., 1988. — 558 p.
3. **Fedorova E., Braccini M., Parry V., et al.** Comparison of damaging behavior of oxide scales grown on austenitic stainless steels using tensile test and cyclic thermogravimetry / *Corrosion Sci.* 2016. Vol. 103. P. 145 – 156. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.11.012
4. **Zaytzev A. N., Aleksandrova Yu. P., Yagopolsky A. G.** Comparative analysis of methods for assessing adhesion strength of thermal spray coatings / *Izv. Vuzov. Machinostroenie.* 2021. N 5(734). P. 48 – 59 [in Russian]. DOI: 10.18698/0536-1044-2021-5-48-59
5. **Hofinger I., Oechsner M., Bahr H.-A., Swain M. V.** Modified four-point bend specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers / *Int. J. Fracture.* 1998. Vol. 92. P. 213 – 220. DOI: 10.1023/A:1007530932726
6. **Théry P.-Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M.** Adhesion energy of a YPSZ EB-PVD layer in two thermal barrier coating systems / *Surface Coatings Technol.* 2007. Vol. 202. N 4 – 7. P. 648 – 652. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.014
7. **Vaunois J.-R., Poulain M., Kanouté P., Chaboche J.-L.** Development of bending tests for near shear mode interfacial toughness measurement of EB-PVD thermal barrier coatings / *Eng. Fracture Mech.* 2017. Vol. 171. P. 110 – 134. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2016.11.009
8. **Nagl M. N., Evans W. T., Hall D. J., Saunders S. R. J.** An in situ investigation of the tensile failure of oxide scales / *Oxid. Met.* 1994. Vol. 42. P. 431 – 449. DOI: 10.1007/BF01046759
9. **Ambhorn S. C., Dherbey F. R., Toscan F., et al.** Determination of mechanical adhesion energy of thermal oxide scales on AISI 430Ti alloy using tensile test / *Mater. Sci. Technol.* 2007. Vol. 23. P. 497 – 501. DOI: 10.1179/174328407X168964
10. **Zhao X., Liu J., Rickerby D. S., et al.** Evolution of interfacial toughness of a thermal barrier system with a Pt-diffused γ/γ' bond coat / *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 6401 – 6411. DOI: 10.1016/j.actamat.2011.07.001
11. **Liu C., Zhang X., Chen Y., Xiao P.** Effect of superalloy substrate on the lifetime and interfacial toughness of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings / *Surface Coatings Technol.* 2019. Vol. 378. P. 124937. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124937
12. **Zhu W., Yang L., Guo J. W., et al.** Determination of interfacial adhesion energies of thermal barrier coatings by compression test combined with a cohesive zone finite element model / *Int. J. Plasticity.* 2015. Vol. 64. P. 76 – 87. DOI: 10.1016/j.iplas.2014.08.003
13. **Kim S. S., Liu Y. F., Kagawa Y.** Evaluation of interfacial mechanical properties under shear loading in EB-PVD TBCs by pushout method / *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 3771 – 3781. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.02.027
14. **Guo S. Q., Mumm D. R., Karlsson A. M., Kagawa Y.** Measurement of interfacial shear mechanical properties in thermal barrier coating systems by a barb pullout method / *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1043 – 1048. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.012
15. **Hasegawa M., Yamaoka S.** Delamination property of modeled air plasma sprayed-thermal barrier coatings under shear loading: effect of difference in chemical composition of bond coat / *Proc. Mater. Sci.* 2016. Vol. 12. P. 83 – 88. DOI: 10.1016/j.mspro.2016.03.015
16. **Hasegawa M., Endo T., Fukutomi H.** Effects of Heat Exposure Time and Temperature on the Delamination Behavior of Air Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings under Shear Loading / *Mater. Trans.* 2016. Vol. 57. N 7. P. 1138 – 1146. DOI: 10.2320/matertrans.M2016077
17. **Guipont V., Bégue G., Fabre G., Maurel V.** Buckling and interface strength analyses of thermal barrier coatings combining Laser Shock Adhesion Test to thermal cycling / *Surface Coatings Technol.* 2019. Vol. 378. P. 124938. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.124938
18. **Vasinonta A., Beuth J. L.** Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation / *Eng. Fract. Mech.* 2001. Vol. 68. P. 843 – 860. DOI: 10.1016/S0013-7944(00)00130-2
19. **Kiyohiro I., Takashi S., Makoto F., Masayuki A.** Improvement of Oxidation Resistance and Adhesion Strength of Thermal Barrier Coating by Grinding and Grit-Blasting Treatments / *J. Therm. Spray Tech.* 2020. Vol. 29. P. 1728 – 1740. DOI: 10.1007/s11666-020-01057-y
20. **Begley M. R., Mumm D. R., Evans A. G., Hutchinson J. W.** Analysis of a wedge impression test for measuring the interface toughness between films/coatings and ductile substrates / *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. N. 12. P. 3211 – 3220. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00108-7
21. **Wang Y. M., Weng W. X., Chi M. H.** Investigation into the evolution of interface fracture toughness of thermal barrier coatings with thermal exposure treatment by wedge indentation / *J. Mater. Res.* 2020. Vol. 35. Issue 13. P. 1715 – 1725. DOI: 10.1557/jmr.2020.79
22. **Bull S. J., Berasetegui E. G.** An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing / *Tribol. Int.* 2006. Vol. 39. P. 99 – 114. DOI: 10.1016/j.triboint.2005.04.013
23. **Burnett P. J., Rickerby D. S.** The Mechanical Properties of Wear Resistant Coatings I: Modelling of Hardness Behavior / *Thin Solid Films.* 1987. N 148. P. 41 – 50. DOI: 10.1016/0040-6090(87)90119-2
24. **Attar F., Johannesson T.** Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique / *Surface Coatings Technol.* 1996. Vol. 78. N 1 – 3. P. 87 – 102. DOI: 10.1016/0257-8972(94)02396-4
25. **Fedorova E., Monceau E. D., Oquab D.** Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature / *Corrosion Sci.* 2010. Vol. 52. N 12. P. 3932 – 3942. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.08.013
26. **Devyatkina T. I., Belyaev E. S., Rogozhin V. V., Maksimov M. V.** Study of the effect of electrolyte composition on adhesion and other properties of a coating-base system / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 10. P. 34 – 39 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-34-39
27. **Volinsky A. A., Moody N. R., Gerberich W. W.** Interfacial toughness measurements for thin films on substrates / *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 441 – 466. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00354-8
28. **Parry V., Chandra-Ambhorn S., Nilsonthi T., Braccini M.** In chapter Mechanical behavior of thermal oxide scales on stainless steels / *Solid State Phenomena.* 2020. Vol. 300. P. 25 – 46.
29. **Moskvichev V. V.** Fundamentals of structural strength of technical systems and engineering structures: In 3 parts. Part 1: Problem statement and analysis of limit states. — Novosibirsk: Nauka, 2002. — 106 p. [in Russian].
30. **Hutchinson J. W., Thouless M. D., Liniger E. G.** Growth and configurational stability of circular, buckling-driven film delaminations / *Acta Metall. Mater.* 1992. N 2. P. 295 – 308. DOI: 10.1016/0956-7151(92)90304-W
31. **Hutchinson R. G., Hutchinson J. W.** Lifetime assessment for thermal barrier coatings: test for measuring mixed mode delamination toughness / *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 85 – 95. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04499.x
32. **Pestrikov V. M., Morozov E. M.** Fracture mechanics. Course of lectures. — St. Petersburg: EPC Professiya, 2012. — 552 p. [in Russian].

33. **Liu Y., Vidal V., Roux S. Le, et al.** Influence of isothermal and cyclic oxidation on the apparent interfacial toughness in thermal barrier coating systems / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 4269 – 4275. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.018
34. **Ito K., Shima T., Fujioka M., Arai M.** Improvement of Oxidation Resistance and Adhesion Strength of Thermal Barrier Coating by Grinding and Grit-Blasting Treatments / *J. Therm Spray Tech.* 2020. Vol. 29. P. 1728 – 1740. DOI: 10.1007/s11666-020-01057-y
35. **Schutze M.** Protective Oxide Scales and Their Breakdown. — The Institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, 2006. — 165 p.
36. **Clarke D. R.** The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide / *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 1393 – 1407. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00532-3
37. **Grosseau-Poussard J.-L., Panicaud B., Ben Afia S.** Modeling of stresses evolution in growing thermal oxides on metals. A methodology to identify the corresponding mechanical parameters / *Comput. Mater. Sci.* 2013. Vol. 71. P. 47 – 55. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.01.013
38. **Zhang G., Wang H., Shen S.** A chemomechanical coupling model for stress analysis of oxide scale growing between ceramic coating and substrate / *Acta Mech.* 2017. Vol. 228. P. 3173 – 3183. DOI: 10.1007/s00707-017-1887-3
39. **Demizieux M.-C., Desgranges C., Martinelli L., et al.** Morphology and Buckling of the Oxide Scale after Fe-9Cr Steel Oxidation in Water Vapor Environment / *Oxidation Met.* 2019. Vol. 91. P. 191 – 212. DOI: 10.1007/s11085-018-9873-2
40. **Fang X. F., Li Y., Yue M. K., Feng X.** Chemo-mechanical coupling effect on high temperature oxidation: A review (Science China Technological Sciences). — *Sci. China Tech. Sci.*, 2019. — 62 p. DOI: 10.1007/s11431-019-9527-0
41. **Moskvichev V. V., Makhutov N. A., Shokin Yu. I., et al.** Applied problems of structural strength and fracture mechanics of technical systems. — Novosibirsk: Nauka, 2021. — 796 p. [in Russian].
42. **Burov A., Fedorova E.** Modeling of interface failure in a thermal barrier coating system on Ni-based superalloys / *Eng. Failure Anal.* 2021. Vol. 123. P. 105320. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105320
43. **Sukhodoeva N. V.** Investigation of the patterns of degradation of protective oxide layers and thermal barrier coatings on single-crystal nickel-based heat-resistant alloys under high-temperature exposure. Thesis. Specialty 05.16.09. — Tomsk, 2019. — 144 p. [in Russian].
44. **Pascal C., Braccini M., Parry V., et al.** Relations between microstructure induced by oxidation and room-temperature mechanical properties of the thermally grown oxide scales on austenitic stainless steels / *Mater. Char.* 2017. Vol. 127. P. 161 – 170. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.03.003

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-64-74>

ПРИМЕНЕНИЕ НАТУРНОЙ ТЕНЗОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ НОВОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

© Сергей Валерьевич Маслов

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4; e-mail: maslovsv@inbox.ru

*Статья поступила 31 марта 2022 г. Поступила после доработки 27 июня 2022 г.
Принята к публикации 29 июля 2022 г.*

В связи с созданием нового поколения энергетического оборудования (атомных реакторов, газотурбинных установок, специальных энергоустановок), имеющего повышенные эксплуатационные параметры и отвечающего высоким требованиям безопасности, возникает задача создания новых отечественных методов определения напряжений и деформаций, возникающих в наиболее ответственных элементах при эксплуатации подобных установок. Предложены новые подходы к решению поставленной задачи, включающие восстановление и развитие отечественных компетенций в создании средств экспериментального контроля деформаций в элементах оборудования при высоких температурах. Приведены результаты разработки косвенных методов определения деформаций в опасных точках конструкции на основе решений обратных задач экспериментальной механики. Рассмотрены усовершенствованные алгоритмы обработки экспериментальной информации и определения напряжений по измеренным деформациям в случае неупругого поведения материала конструкции в зонах тензометрических измерений. В качестве средств экспериментального определения деформаций, возникающих на внутренних поверхностях контура циркуляции жидкометаллического теплоносителя новых атомных реакторов типа БН и БРЕСТ, предлагаются усовершенствованные герметичные тензорезисторы, обладающие стойкостью к воздействию свинцового и натриевого теплоносителя. Приведены результаты стендовых испытаний разработанных средств измерений в среде жидкого натрия с температурой $T = 540^\circ\text{C}$. В связи с повышением требований к оценке влияния ползучести тензорезисторов на результаты измерений при высокой температуре разработана конструкция стенда, позволяющего установить границы возможной погрешности при T до 600°C при динамическом нагружении конструкции. Предложена методика проведения эксперимента по определению границ возможной погрешности, связанной с ползучестью тензорезисторов. Для нахождения напряжений, возникающих в опасных точках теплообменного оборудования реакторов типа БН, расположенных в недоступных зонах внутренней поверхности установки, предложен итерационный алгоритм решения обратной задачи термоупругости, использующий измеренные значения напряжений и температур на наружной поверхности конструкции. Проведенные исследования позволили усовершенствовать традиционную методику натуральных тензометрических исследований.

Ключевые слова: энергетическое оборудование; напряженное состояние; экспериментальный контроль; натурная тензометрия; жидкометаллический теплоноситель; косвенные измерения; обратная задача.

THE USE OF FULL-SCALE TENSOMETRY FOR STUDYING THE STRESS STATE OF NEW POWER EQUIPMENT

© Sergey V. Maslov

Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Science, 4, Maly Kharitonyevsky per., Moscow, 101990, Russia; e-mail: maslovsv@inbox.ru

Received March 31, 2022. Revised June 27, 2022. Accepted July 29, 2022.

Creation of the new generation of power equipment (nuclear reactors, gas turbine plants, special power plants) with increased operational parameters and meeting high safety requirements, entails the goal of creating novel domestic methods for determining stresses and strains that occur in the most critical elements during operation of such installations. The new approaches, including the restoration and development of domestic competencies in the creation of means for experimental control of deformations in elements of the equipment at high temperatures are proposed. The results of developing indirect methods

providing determination of the deformations at the most critical points of the structure based on solutions of the inverse problems of experimental mechanics are presented. Improved algorithms for processing experimental information and determining strains from measured stresses are considered for the case of inelastic behavior of the structural material in the zones of tensometric measurements. The improved hermetic strain gauges resistant to lead and sodium coolant are proposed for experimental determination of the deformations that occur on the internal surfaces of the liquid metal coolant circulation circuit of new nuclear reactors of BN and BREST types. The results of tests of the developed measuring instruments in liquid sodium medium at a temperature of 540°C during bench tests are presented. In conditions of increased requirements for assessing the effect of the strain gauge creep on the measurement results obtained at high temperatures, a stand design has been developed that makes it possible to determine the boundaries of a possible error at temperatures up to 600°C under dynamic loading of the structure. To determine the stresses arising at dangerous points of the heat exchange equipment of BN type reactors located in inaccessible areas of the inner surface of the facility, an iterative algorithm for solving the inverse problem of thermoelasticity is proposed, using the measured values of stresses and temperatures on the outer surface of the structure. A set of improvements to the traditional method of full-scale tensometric study is proposed proceeding from the analysis and implementation of the data obtained.

Keywords: energy equipment; stress state; experimental control; full-scale tensometry; liquid-metal coolant; indirect measurements; inverse problem.

Введение

В отечественном энергомашиностроении продолжается процесс проектирования и сооружения энергетических установок нового поколения — атомных электростанций (АЭС) типа ВВЭР повышенной мощности [1], АЭС и опытных установок с реакторами на быстрых нейтронах (БН) [2], парогазотурбинных установок [3], аэрокосмических и специальных транспортных установок с повышенными рабочими параметрами. В связи с необходимостью обеспечения надежной и безопасной эксплуатации подобных технических систем [4] возникает задача создания усовершенствованных методов и средств экспериментального контроля, обеспечивающих получение информации о напряженно-деформированном состоянии (НДС) наиболее нагруженных элементов таких установок в условиях их испытаний и эксплуатации. Цель разработок — уменьшение риска разрушения технических систем, обеспечение мониторинга НДС в опасных точках для восстановления истории нагружения и оценки остаточного ресурса конструкции. Подобные подходы успешно применяют для контроля безопасности эксплуатации авиационных конструкций [5] и используют для мониторинга состояния создаваемых термоядерных [6] установок. Особенно актуально решение задачи контроля НДС для создаваемых ядерных энергоустановок, режимы эксплуатации которых могут значительно отличаться от расчетных из-за сложной геометрии конструкций и не всегда предсказуемых изменений температурного состояния при сложных и многовариантных процессах термомеханического нагружения. К подобным установкам нового поколения, требующим применения средств экспериментального контроля с повышенными техническими характеристиками, относятся, в частности, реакторы на быстрых нейтронах и опытные реакторы БРЕСТ, в которых

используют жидкометаллические теплоносители с температурой выше 500 °С и сложным характером ее изменения во времени. К сожалению, компетенции отечественных научных, конструкторских и исследовательских центров в области разработки методов и средств экспериментального контроля [7 – 11], применимых в условиях длительных натурных и стендовых испытаний при температурах выше 450 °С и воздействии агрессивного теплоносителя переменной температуры, в настоящее время в значительной степени утрачены и требуют восстановления и дальнейшего развития. Повышается также актуальность создания отечественных методик, средств измерений и методов их аттестации, используемых при температурах порядка 600 – 700 °С в условиях воздействия динамических нагрузок, характерных для узлов и деталей авиационных и аэрокосмических систем. В данной статье рассмотрены вопросы разработки средств и алгоритмов расчетно-экспериментального исследования НДС, применимых в условиях квазистатического нагружения элементов указанных конструкций со стороны теплоносителей и сред переменной температуры. Анализ условий нагружения создаваемых энергоустановок позволил предложить расчетно-экспериментальную методику определения НДС по результатам косвенных тензометрических и термометрических измерений с применением алгоритмов решения прямой и обратной задач термоупругости.

Разработка средств прямого экспериментального контроля НДС внутренних поверхностей оборудования БН (экспериментальная часть)

Для определения НДС внутренних поверхностей действующего оборудования АЭС необходимо применение герметичных тензорезисторов, стойких к воздействию теплоносителя и сохра-

няющих работоспособность в течение всего периода пусконаладочных испытаний. В частности, для измерения деформаций в элементах реакторов на быстрых нейтронах при температурах 520 – 540 °С необходимо использовать тензорезисторы, имеющие в этих условиях стабильные или определяемые по надежным алгоритмам метрологические характеристики. До настоящего времени в отечественной практике для измерений деформаций при повышенных температурах применяли разработанные в ИМАШ РАН никельмолибденовые тензорезисторы типов НМП-430 и НМТ-450. Единственный изготовитель ограниченных партий подобных тензорезисторов — ОКБ «Гидропресс», где их применяют при собственных пусконаладочных испытаниях оборудования реакторов ВВЭР. К сожалению, других отечественных производителей подобных средств измерений в настоящее время не сохранилось; к тому же технические характеристики (в частности, максимальная рабочая температура) тензорезисторов типа НМТ не допускают их прямого использования для исследований НДС оборудования нового поколения. Зарубежные производители высокотемпературных тензорезисторов, например, японская фирма KYOWA, имеют в ассортименте так называемые «капсулированные» тензорезисторы¹, устойчивые к воздействию агрессивной среды. К сожалению, эти тензорезисторы не имеют встроенного температурного датчика, а поэтому исключают возможность использования приведенной ниже методики оценки точности измерений по изменению температурной характеристики. Кроме того, отсутствие данных по температуре не позволяет учитывать изменение механических свойств материалов и возможное возникновение пластических зон в точке установки тензорезистора.

Для расширения температурного диапазона применения никельмолибденовых тензорезисторов в ИМАШ РАН предложено использовать специальную методику их предварительной термообработки, включающую длительные изотермические выдержки при высокой температуре. Кроме того, рекомендовано использовать полумосты тензорезисторов, подобранные в пары (активный + компенсационный) по нескольким параметрам, в том числе по параметрам дрейфа начального сопротивления и дрейфа температурной характеристики. Проведенные исследования и предложенные конструкторские решения позволили разработать герметичные тензометрические датчики (гермотензодатчики) на металлической подложке, имеющие, кроме тензорезисторов, встроенную термопару для контроля их тем-

пературного состояния. Отличительной особенностью этих тензодатчиков является низкая тепловая инерция, обеспечиваемая малым термическим сопротивлением автономной защиты — фольги из аустенитной нержавеющей стали толщиной 0,1 мм. Для соединения гермотензодатчика с защитной коммуникационной линией разработан переходной узел (переходник), к которому прикрепляется фольга тензорезистора. Герметичность соединения переходника с защитной фольгой обеспечивается одним из трех вариантов технологии изготовления: 1) пайкой серебряным припоем ПСр72 по ГОСТ 19738–2015; 2) точечной контактной приваркой с наложением сварных точек; 3) пайкой никелевыми припоями ВПр-4 и ВПр-7 разработки ВИАМ. Работоспособность гермотензодатчиков, изготовленных с применением указанных технологий герметизации, проверяли на стенде внутри циркуляционного контура с жидкометаллическим натриевым теплоносителем при действии термоциклических нагрузок — медленных нагревах до 540 °С с последующими быстрыми охлаждениями до 250 °С. Скорость нагрева составляла около 20 град/ч; скорость охлаждения — от 5 до 10 град/с. В таблице приведены результаты стендовых испытаний средств измерений в среде жидкого натрия длительностью 500 ч.

Установлено, что наилучший вариант технологии герметизации — пайка припоем ВПр-7 (в вакууме или среде защитного газа). Контактная приварка с наложением сварочных пятен является приемлемым вариантом при небольшой длительности воздействия теплоносителя и малом числе термических циклов. Проведенный анализ позволил предположить, что потеря герметичности в зоне контактной сварки связана с циклической усталостью металла в этой зоне. Другие технологии пайки признаны неприемлемыми из-за быстрого разрушения паяного шва. На рис. 1 показан внешний вид поверхности защитной фольги гермотензодатчиков до и после испытаний. Фотографии фольги получены с помощью микроскопа StereoScan (увеличение 2000). Видно, что в процессе воздействия жидкометаллического теплоносителя на поверхности защитной фольги происходит возникновение и рост трещин, преимущественно в зоне имевшихся изначально микродефектов. Выполненный анализ позволил определить марки фольги, для которых этот эффект минимален. Тензорезисторы, аналогичные испытанным на стенде с натурным теплоносителем и изготовленные по оптимальной технологии (с пайкой припоем ВПр7 и фольгой из стали 0Х18Н9), применены при натурных исследованиях НДС теплообменника реактора БН.

¹ Каталог ф. KYOWA (Япония). KYOWA Sensor System Solution; <http://kyowa.ru>

Методы повышения верхней границы температурного диапазона применения тензорезисторов

Характерной особенностью новых и создаваемых энергоустановок является также повышение границы температурного диапазона, в котором происходит термомеханическое нагружение элементов конструкции. В связи с этим существующие отечественные средства тензометрии и методики их применения должны быть усовершенствованы и адаптированы к новым условиям проведения измерений. Применение натурной тензометрии в указанных новых условиях связано со следующими трудностями.

1. Требуется пересмотр методики использования разработанных ранее тензорезисторов типа НМТ с чувствительными элементами из никельмолибденовых, железохромалюминиевых сплавов НМ23ЭЮТ, 0Х14Ю6ФМ и аналогичных при температурах выше 500 °С из-за существенного возрастания неинформативных сигналов, вызванных дрейфом характеристик.

2. Необходима разработка усовершенствованной методики учета и ограничения ползучести тензорезисторов при произвольных функциях изменения измеряемых деформаций для верхней границы диапазона рабочих температур до 520 – 540 °С.

3. В связи со значительными изменениями механических свойств конструкционных материалов в широком диапазоне температур следует создать алгоритмы определения действующих напряжений в точках измерения деформаций, учитывающих возможность неупругого поведения материала, появления остаточного формоизменения и изменений механических характеристик, используемых в расчетных формулах.

С учетом указанных выше задач целесообразно дополнить соответствующим образом требования стандарта², определяющего методику

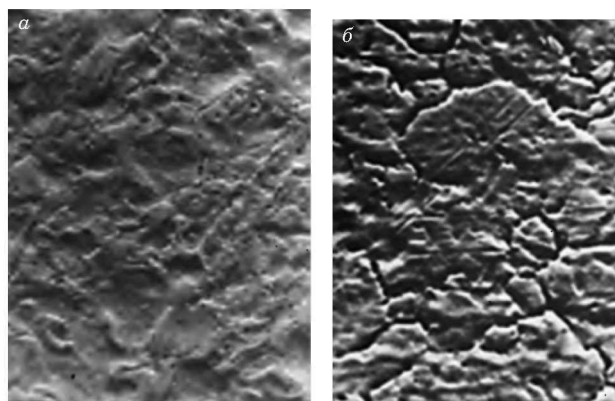


Рис. 1. Поверхность защитной фольги до (а) и после (б) испытаний; увеличение 2000

Fig. 1. The surface of the protective foil before testing (a) and after testing (b); magnification 2000

выполнения тензоизмерений на натуральных объектах, и стандарта, устанавливающего процедуры определения метрологических характеристик тензорезисторов³.

Развитие методики учета и минимизации параметров дрейфа тензорезисторов. В условиях длительных испытаний конструкции при высоких температурах дрейф тензорезисторов становится причиной возможного возрастания погрешностей измерений до недопустимых величин. К сожалению, введение в расчетные формулы для деформаций систематических поправок, учитывающих влияние дрейфа, невозможно. Это связано с неоднозначностью зависимостей параметров дрейфа от функции изменения температуры во времени. Поскольку исключить или замедлить физические процессы, происходящие в металле чувствительных элементов тензорезисторов при высоких температурах, невозможно, необходимо применять оптимальные измерительные схемы и использовать адекватные алгоритмы оценки возникающих погрешностей. Ана-

² ГОСТ Р 52728–2007. Метод натурной тензотермометрии. Общие требования. — М.: Изд-во стандартов, 2007. — 16 с.

³ ГОСТ 21616–91. Тензорезисторы. Общие технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1991. — 47 с.

Нарушение (–) или сохранение (% исправных образцов) герметичности тензометрических датчиков, изготовленных по разным технологиям герметизации

Violation (–) or preservation (% of serviceable samples) of the tightness of tensometric sensors manufactured according to various sealing technologies

Вариант герметизации переходника	Выдержка 50 ч, температура 250 °С	Герметичность после 50 термических циклов	Герметичность после 100 термических циклов	Герметичность после 500 термических циклов
Пайка, припой ПСр-72	0 %	–	–	–
Пайка, припой ВПр-4 (ВИАМ)	80 %	33 %	–	–
Пайка, припой ВПр-7 (ВИАМ)	100 %	100 %	100 %	92 %
Точечная приварка	100 %	100 %	84 %	42 %

лиз, проведенный автором, показал, что некомпенсированный дрейф тензорезисторов в диапазоне температур 450–540 °С может уже через 2–3 ч привести к погрешности измерения деформации до 0,05 %, что в большинстве случаев является неприемлемым. Поэтому единственное эффективное средство минимизации дрейфа выходного сигнала — применение алгоритмов определения деформаций по разности сигналов «активного» (воспринимающего деформацию) и «компенсационного» (подверженного только действию температуры) тензорезисторов. При этом возможны варианты как схемного решения задачи с включением активного и компенсационного преобразователей в разные плечи измерительного моста, так и применения алгоритма расчета деформаций по разности измеренных сигналов тензорезисторов. К сожалению, полностью исключить влияние дрейфа на результаты измерений нельзя из-за неизбежных случайных отличий параметров дрейфа отдельных тензорезисторов. Для минимизации этого эффекта существует разработанный в ИМАШ РАН метод подбора тензорезисторов в пары по параметрам дрейфа, при котором перед проведением исследований тензорезисторы подвергаются длительным тепловым испытаниям с измерением функций изменения их выходных сигналов [12]. Подобная процедура невозможна для капсулированных тензорезисторов, в которых внутри капсулы находятся сформированные в процессе изготовления измерительные полумосты.

Разность параметров дрейфа для пары тензорезисторов является случайной величиной, которую можно определить экспериментально для конкретных условий изменения температуры в процессе тензоизмерений. Для этого целесообразно использовать выборку (12–16 штук) цилиндрических образцов, изготовленных из материала натурной конструкции, на которых установлены пары тензорезисторов, называемых «свидетелями», по той же технологии, которую используют для измерений деформаций в конструкции. Образцы-«свидетели» устанавливают в зоне с температурой, максимальной по отношению к другим измерительным точкам, при этом используют технологию, исключающую их деформирование в процессе испытаний. Измерительную схему, технологии монтажа и защиты коммуникационных линий для «свидетелей» применяют такие же, как для всех преобразователей тензоизмерительной системы. В этом случае статистическая обработка сигналов «свидетелей» позволяет оценить максимальную для исследуемой конструкции величину случайной составляющей погрешности измерений (за исклю-

чением составляющей, связанной с ползучестью тензорезисторов). В то же время для современных энергоустановок характерен широкий диапазон температур, при которых эксплуатируются элементы конструкции. Поэтому предложенный выше метод определения случайной погрешности с применением «свидетелей» для зон с более низкими температурами дает ее завышенную оценку. Для этого случая предлагается следующий косвенный метод оценки параметров дрейфа, основанный на измерении сигналов компенсационных тензорезисторов, используемых в системе тензометрии. Выходной сигнал тензорезисторов, связанный с дрейфом, представляется в виде суммы двух составляющих: $\xi_t = \xi_c + \Delta\xi_t$, где ξ_t , ξ_c и $\Delta\xi_t$ — соответственно дрейф действительного сопротивления, дрейф начального сопротивления и изменение температурной характеристики за время t , в течение которого тензорезистор подвергался воздействию переменной повышенной температуры. Первая составляющая, связанная с дрейфом начального сопротивления, для полумоста тензорезисторов приравнивается к нулю при использовании для них новых балансов при начале исследуемого режима нагружения, а поэтому не накапливается в течение натурального эксперимента. Изменение температурной характеристики сопротивления (ТХС) происходит в течение всего периода испытаний и приводит к постоянному возрастанию погрешности измерений. Выполненные в ИМАШ РАН эксперименты позволили установить важную закономерность — линейную зависимость среднеквадратического отклонения (СКО) приращения исходных температурных характеристик тензорезисторов $S(\Delta\xi_t)$ от среднего значения $\Delta\xi_t$. На рис. 2 приведены указанные зависимости, полученные для никельмолибденовых тензорезисторов, подвергнутых изотермическим выдержкам при температурах 520 и 540 °С, а также входящих в этот диапазон.

Результаты экспериментов, некоторые из которых показаны на рис. 2, позволили определить коэффициент пропорциональности между средней величиной возрастания температурной характеристики и значением ее СКО. Оказалось, что этот коэффициент не зависит от функции изменения температуры тензорезисторов во времени и составляет $K^* = 2,5 \cdot 10^{-2}$. Поэтому для оценки составляющей погрешности, связанной с дрейфом ТХС, можно использовать измеренные в процессе натурального эксперимента величины возрастания температурных характеристик компенсационных тензорезисторов. Для этого в программном комплексе управления процессом измерений необходимо предусмотреть режим опро-

са компенсационных тензорезисторов перед началом каждого этапа испытаний. В связи с вызванным дрейфом разбросом значений ТХС компенсационных тензорезисторов $(\Delta\xi_t)_k$ эти величины отличаются от генерального среднего для партии. Анализ показывает, что при принятой доверительной вероятности $\alpha = 0,997$ величина СКО разностей температурных характеристик пары тензорезисторов «активный — компенсационный» определяется формулой

$$S(\Delta\xi_t) = \frac{\sqrt{2}K^*}{1 - 3K^*} (\Delta\xi_t)_k. \quad (1)$$

Эту формулу можно использовать для оценки случайной составляющей погрешности, связанной с дрейфом температурных характеристик тензорезисторов, независимо для каждой измерительной точки. Серия проведенных в ИМАШ РАН экспериментов подтвердила возможность использования формулы (1) и данных, приведенных на рис. 2, в диапазоне температур от 350 до 540 °C.

Методика определения границ возможной ползучести тензорезисторов при произвольных функциях изменения деформаций. Ползучесть тензорезисторов является характеристикой, явно зависящей от функции изменения деформации во времени и неявно — от функции изменения температуры, влияющей на скорость изменения сигнала тензорезистора, связанного с этой величиной. Физически ползучесть тензорезисторов вызвана несовершенством их связующего и проявляется в постепенном уменьшении полезного сигнала при постоянной деформации на базе тензорезистора. Неинформативную составляющую выходного сигнала $\xi_{\text{п}}$, связанную с ползучестью, принято аппроксимировать [13, с. 31] для случая скачкообразного возрастания деформации экспоненциальной функцией вида

$$\xi_{\text{п}} = A_t(\varepsilon)[1 - e^{-t/\alpha_t(\varepsilon)}], \quad (2)$$

где $A_t(\varepsilon)$ — предел ползучести; t — время; ε — деформация; $\alpha_t(\varepsilon)$ — постоянная времени. К сожалению, практически использовать эту формулу для определения $\xi_{\text{п}}$ при натурных исследованиях НДС не представляется возможным, так как параметры A_t и α_t зависят от произвольно меняющейся температуры t ; кроме того, деформация является сложной и нередко знакопеременной функцией времени. Определять величину ползучести для множества точек натурной конструкции с помощью специальных экспериментов не имеет смысла, так как объем таких экспериментов сопоставим с объемом самих натурных исследований. Поэтому внесение в результаты измере-

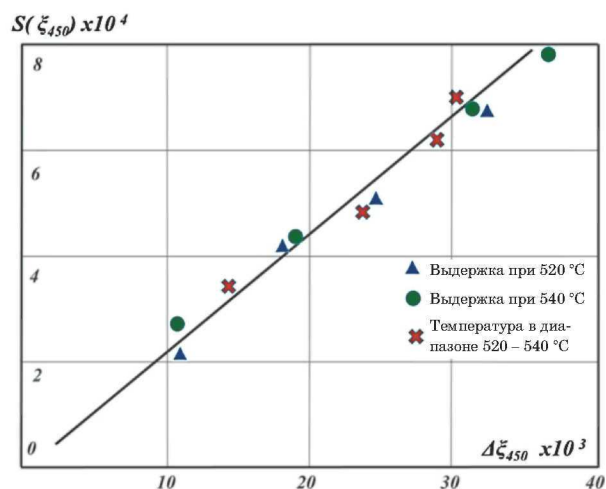


Рис. 2. Зависимость СКО разностей температурных характеристик подобранных в пары тензорезисторов от величины возрастания средней температурной характеристики партии

Fig. 2. The dependence of the cattle differences of the temperature characteristics of strain gauges combined in pairs on the value of increase in the average temperature characteristics of the batch

ний систематической поправки на величину ползучести обычно признается недопустимым, и максимально возможная для условий эксперимента $\xi_{\text{п}}$ учитывается как аддитивная составляющая погрешности измерений. К сожалению, для условий испытаний нового поколения энергоустановок эта составляющая может оказаться неприемлемо большой из-за возрастания скорости ползучести тензорезисторов при высокой температуре. К сожалению, определение параметров ползучести на балках, нагруженных постоянной нагрузкой, при температуре выше 450 °C весьма затруднительно из-за ползучести самого материала балки. Поэтому предлагается метод, заключающийся в определении границ возможной величины $\xi_{\text{п}}$ для тензорезисторов, установленных на консольной балке, нагреваемой протекающим электрическим током и нагружаемой переменной нагрузкой с синусоидальным законом изменения во времени. Анализ изменения выходного сигнала тензорезистора показал, что измеряемая деформация в результате эффекта ползучести, определяемого формулой (1), также имеет синусоидальный характер, но с амплитудой, меньшей на величину $\Delta\xi_{\text{п}}$, чем действительная амплитуда изменения деформации, как это показано на рис. 3. Приведенные здесь функции получены экспериментально для никельмолибденовых тензорезисторов с органическим связующим при постоянной температуре испытаний 680 °C и амплитуде деформации 1000 мкм.

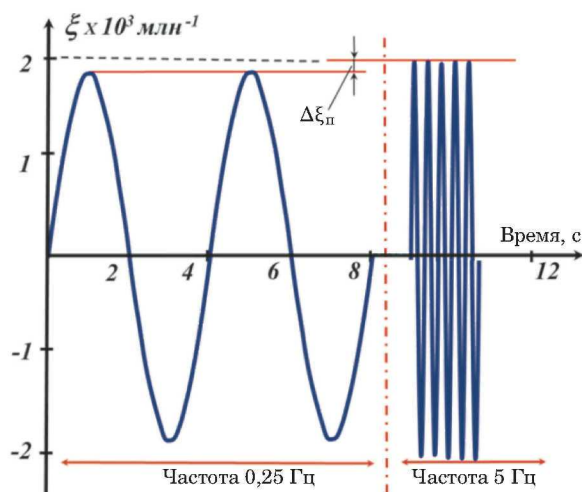


Рис. 3. Влияние ползучести тензорезисторов на амплитуду сигнала для синусоидальной нагрузки

Fig. 3. The effect of strain gauge creep on the signal amplitude for the sinusoidal load

Для исследований ползучести тензорезисторов в диапазоне температур от 25 до 700 °С при переменных нагрузках синусоидального характера в ИМАШ РАН сконструирован испытательный стенд, кинематическая схема и внешний вид которого показаны на рис. 4. Температурой нагрева образца управляют вручную; частоту оборотов регулируют электронной схемой управления.

Анализируя экспериментальные результаты, аналогичные показанным на рис. 3, но полученные для набора различных частот нагружения, можно построить зависимость $\Delta\xi_{\text{п}}$ от частоты нагружения; полученное значение $\Delta\xi_{\text{п}}$ при нулевой частоте будет соответствовать величине A_{t} в формуле (2). Существенным ограничением использования подобного подхода является то, что

он позволяет оценить предел ползучести для уровня деформации, при котором получены экспериментальные данные, в то время как при натурных испытаниях деформации непрерывно меняются. Кроме того, использование A_{t} в качестве возможной величины погрешности дает завышенную оценку при небольшой длительности режима испытаний. Поэтому для альтернативной оценки возможной погрешности, вызванной ползучестью тензорезисторов при натурных исследованиях, предлагается методика, в которой используются указанные выше результаты испытаний для различных температур, частот и амплитуд синусоидальной нагрузки. На участке времени, соответствующем конкретному режиму испытаний, для измеренной функции изменения деформации строят «огibaющие» функции в виде полуволны синусоиды, как это показано на рис. 5.

Варианты построения огibaющих функций выбирают с учетом характера измеренной функции изменения деформаций. Для случая, показанного на рис. 5, огibaющие функции строят по следующим уравнениям: $A_1 \sin \omega_1 t_1 = \xi_1$; $A_1 \sin \omega_1 t_3 = 0$ — для варианта 1; $A_2 \sin \omega_2 t_0 = 0$; $A_2 \sin \omega_2 t_1 = \xi_1$; $A_2 \sin \omega_2 t_4 = 0$ — для варианта 2.

Для определения возможной погрешности, вызванной ползучестью тензорезисторов, целесообразно выбрать вариант, для которого эта величина минимальна.

Таким образом, возможное влияние ползучести тензорезисторов на результаты исследований целесообразно учитывать, принимая во внимание оценки:

по данным циклических испытаний по указанной выше методике;

по пределу ползучести при максимальной температуре испытаний;

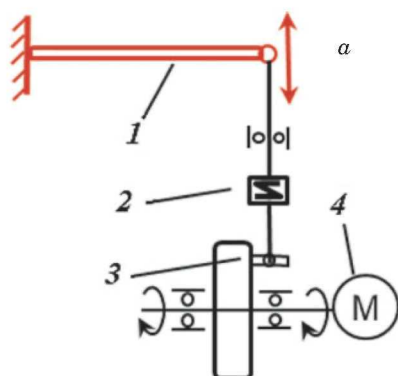


Рис. 4. Установка для исследований ползучести тензорезисторов при переменных синусоидальных нагрузках: а — кинематическая схема устройства нагружения (1 — образец; 2 — муфта; 3 — кривошип; 4 — двигатель); б — общий вид и компоновка органов управления и регистрации

Fig. 4. Installation for studying the strain gauge creep under variable sinusoidal loads: а — kinematic scheme of the loading device (1 — sample; 2 — clutch; 3 — crank; 4 — engine); б — general view and layout of the control and registration units

по часовой ползучести при максимальной температуре (имеющейся в паспорте на партию тензорезисторов) — для длительности режима испытаний менее одного часа. Поскольку все указанные варианты содержат запасы, из полученных оценок погрешности целесообразно выбрать минимальную по величине.

Особенности алгоритма определения напряжений по результатам измерений деформаций. Алгоритм обработки результатов тензоизмерений, реализуемый в информационно-измерительных системах реакторов БН и энергоустановок, эксплуатируемых при температуре выше 450 °С, имеет особенности, связанные с существенным изменением механических свойств конструкционных материалов и возможным возникновением пластических зон в местах установки тензорезисторов. Для определения напряжений необходимо учитывать:

функциональную зависимость модуля упругости от температуры;

изменение функциональных зависимостей между напряжениями и деформациями в упруго-пластической области;

возможное изменение условий перехода материала в упругопластическое состояние вследствие влияния предшествующих нагружений конструкции.

Значение модуля упругости $E^{(t)}$ при упругом поведении материала является мультипликативной составляющей формул расчета напряжений $\sigma_{l,m}$ по измеренным деформациям [13, с. 180]

$$\sigma_{l,m} = \frac{E^{(t)}}{1 - \mu^2} (\epsilon_l + \mu \epsilon_m), \quad l, m = 1, 2. \quad (3)$$

Учет зависимости $E^{(t)}$ от температуры при обработке результатов измерений необходим в случае, когда его относительное изменение в рабочем диапазоне температур соизмеримо с допустимой погрешностью определения напряжений, априори следуемой из постановки задачи выполняемых исследований. К сожалению, функция изменения модуля упругости от температуры материала часто отсутствует в справочных материалах, поэтому в случае необходимости ее следует находить экспериментально.

Расширение диапазонов изменения механических и температурных нагрузок в создаваемых энергоустановках приводит к возрастанию вероятности возникновения упругопластических деформаций в наиболее нагруженных зонах конструкций. Как показал опыт проведенных натурных исследований, реальные функции изменения напряжений в опасных точках конструкции имеют сложный характер; в течение исследуемого режима испытаний деформированное состояние может переходить от упругого к упруго-

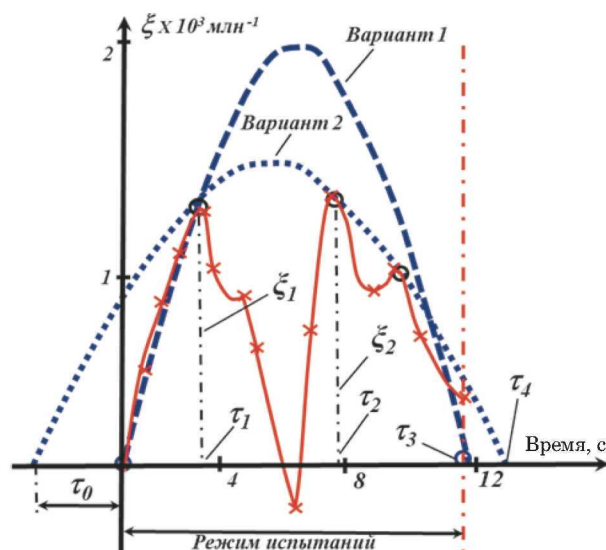


Рис. 5. Варианты определения возможной величины ползучести тензорезистора для режима испытаний

Fig. 5. Options for determining the value of possible strain gauge creep for the test mode

пластическому и обратно. Для определения НДС в упругопластической области необходимо использовать модель связи между напряжениями и деформациями, наиболее близкую к реальной. К сожалению, простые модели деформирования (например, модель с линейным упрочнением) в большинстве случаев неприменимы для конструкционных материалов, подверженных воздействию теплоносителей, например, аустенитных нержавеющих сталей. В этом случае предлагаем определять напряжения по измеренным деформациям в процессе тензометрических исследований по следующему алгоритму.

1. По имеющейся или полученной в результате дополнительных экспериментов диаграмме растяжения материала строим диаграмму деформирования, в результате получаем функцию связи между интенсивностями деформаций и напряжений для рабочей температуры.

2. В начале исследуемого режима испытаний натурной конструкции по измеренным значениям деформаций находим напряжения в измерительных точках по формулам (3), применимым для упругой области деформирования. Полученные величины напряжений используем для постоянного контроля условия перехода материала в упругопластическое состояние — достижения интенсивности напряжений предела текучести.

3. При возрастании интенсивности напряжений до величин, превышающих предел текучести, расчет главных осевых напряжений проводим по формулам деформационной тео-

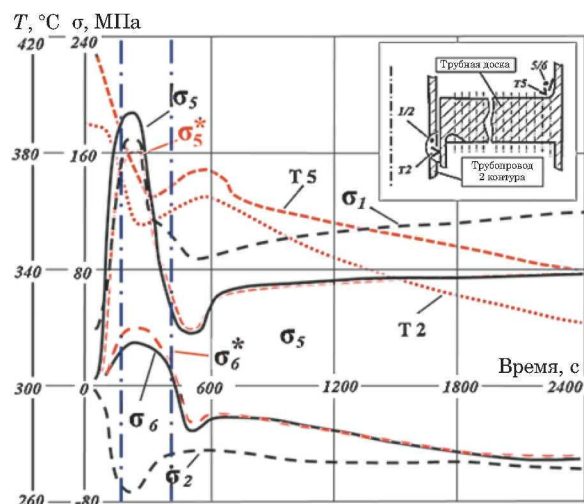


Рис. 6. Результаты обработки экспериментальных данных по напряженному состоянию теплообменника реактора БН при срабатывании аварийной защиты

Fig. 6. Results of processing experimental data on the stress state of the heat exchanger of a BN reactor upon triggered emergency protection

рии пластичности⁴ для двухосного напряженного состояния:

$$\sigma_k = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i}(\varepsilon_k - \varepsilon_0) + K\varepsilon_0, \quad k = 1, 2, \quad (4)$$

где σ_k — искомые осевые напряжения; ε_k — измеренные значения деформаций; K — объемный модуль упругости материала; σ_i и ε_i — интенсивности напряжений и деформаций соответственно; ε_0 — средние напряжения. В процессе тензоизмерений значения интенсивностей напряжений постоянно контролируем для определения момента перехода деформированного состояния в упругую область.

4. После понижения интенсивности напряжений до предела текучести расчет главных напряжений выполняем по формулам (3).

В дальнейшем процесс повторяем до окончания текущего режима испытаний.

Приведенный алгоритм применен при обработке результатов натурных исследований НДС промежуточного теплообменника (ПТО) опытного реактора типа БН. На рис. 6 приведены графики изменений главных напряжений, возникающих на внутренней поверхности в зонах сопряжения элементов, обладающих разными теплофизическими характеристиками, а также геометрическая схема исследуемого фрагмента конструкции (в верхней правой части). Видно,

что функции изменения главных (вследствие осевой симметрии) напряжений немонотонны и в ряде случаев могут иметь разные знаки, что приводит к увеличению интенсивности напряжений по сравнению с осевыми напряжениями. В результате в зоне расположения измерительной точки 5/6 (см. рис. 6) происходят переходы от упругого состояния к упругопластическому и обратно (отмечены штрихпунктирными линиями). В пределах упругопластического участка деформирования (между штрихпунктирными линиями) функции изменения напряжений σ_1 и σ_2 , построенные измерительной системой с применением классических алгоритмов, перестроены и показаны на рис. 6 кривыми, имеющими в обозначениях напряжений с верхним индексом «*».

Расчетно-экспериментальное определение НДС по результатам тензоизмерений

Применение разрабатываемых средств экспериментального контроля НДС в наиболее опасных точках конструкции ограничено их недостаточной стойкостью к воздействию теплоносителя и трудностями вывода измерительных линий из внутреннего объема конструкции. Поэтому целесообразно использовать алгоритмы косвенного определения НДС, основанные на результатах тензометрических измерений для доступных точек конструкции и решения обратных задач теплопроводности и термоупругости [14, 15]. Для этого разрабатывают математические модели, адекватность которых проверяют в период испытаний, когда имеются прямые экспериментальные данные о напряжениях в опасных точках внутренних поверхностей конструкции. Для определения НДС целесообразно использовать численные методы, обеспечивающие необходимую точность при условии корректного задания температурных полей. К сожалению, расчетные поля температур при быстрых изменениях температуры теплоносителя не всегда обеспечивают достаточную точность результатов из-за неопределенностей в задании исходных данных. Предлагаемый алгоритм расчетно-экспериментального определения температурных полей основан на итерационном процессе построения решения обратной задачи термоупругости для функции изменения температуры теплоносителя и последующем решении прямой задачи теплопроводности для рассматриваемого фрагмента конструкции. Для этого используют экспериментальные данные по напряжениям, возникающим в контрольных точках цилиндрического участка наружной поверхности конструкции. В частности, для определения температуры теплоносителя в рассмотренном выше теплообменнике целесообразно использовать дополнительные тензо-

⁴ **Малинин Н. Н.** Прикладная теория пластичности и ползучести. Изд 3-е, испр. и доп. — М.: Юрайт, 2020. — 402 с. EDN: FBEDYJ

метрические датчики, установленные на горизонтальном участке трубопровода второго контура (на выходе из ПТО). Расчетно-экспериментальное определение температурного поля предлагается проводить в три этапа:

1) выстраиваем температуру внутренней поверхности, для чего решаем обратную задачу термоупругости; исходными данными служат результаты измерений напряжений на наружной поверхности трубопровода;

2) решаем задачу построения функции изменения температуры теплоносителя в предположении постоянства коэффициента теплоотдачи к стенке конструкции;

3) решаем задачу теплопроводности и определяем температурное поле.

Для построения функции изменения температуры внутренней поверхности измеряемые на наружной поверхности напряжения в интервал времени $[0, \tau_N]$ представим в виде

$$\sigma_n = \sum_{i=1}^k \varphi_{1+i} \Delta T_{n-i}, \quad (5)$$

где σ_n — напряжения на наружной поверхности в конце интервала времени с номером « n »; φ_{1+i} — матрица преобразования; ΔT_{n-i} — неизвестное линейное повышение температуры на участке разбиения интервала времени с номером $(n-i)$. Элементы матрицы φ_{1+i} являются напряжениями в конце промежутка времени τ_{1+i} , вызванными единичным линейным повышением температуры внутренней поверхности в промежутке времени с номером $(n-i-1, n-i)$. Функция изменения температуры внутренней поверхности и порядок дискретизация функции изменения наружных напряжений приведены на рис. 7.

К сожалению, математическая модель, соответствующая формуле (5), не позволяет использовать переменный шаг $\Delta \tau$ дискретизации функций во времени, так как в этом случае нарушается принцип инвариантности матричного оператора φ_i относительно момента времени τ_i , что значительно усложняет алгоритм вычислений. Создание моделей с переменным шагом — задача дальнейших исследований. Решение уравнений (5) позволяет построить функцию изменения температуры внутренней поверхности конструкции и перейти к решению указанных задач этапов 2 и 3.

Заключение

1. Анализ результатов испытаний средств экспериментального контроля НДС конструкций новых энергетических реакторов показывает, что достигнутый уровень их развития позволяет проводить исследования натурных конструкций

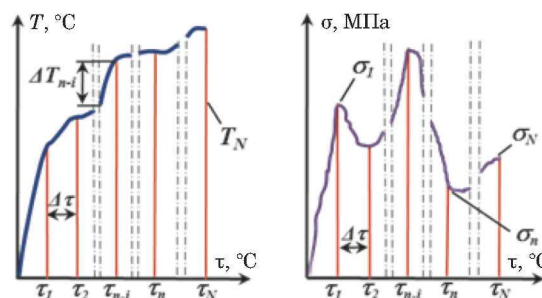


Рис. 7. Дискретизация температуры внутренней поверхности и напряжений на наружной поверхности

Fig. 7. Discretization of the inner surface temperature and stresses on the outer surface

лишь в течение ограниченного периода времени. В то же время проведенные испытания показали, что работоспособность новых образцов герметичных тензорезисторов при температурах до 540 °C сохраняется в течение не менее 500 ч, что достаточно для экспериментальной отработки алгоритмов и создания математических моделей нагружения конструкции.

2. Рассмотренные методы определения и учета базовых характеристик тензорезисторов позволяют минимизировать и достоверно определять погрешности, возникающие в условиях длительных тензоизмерений.

3. Разработанный подход, основанный на обработке данных, получаемых в процессе натурного эксперимента, позволяет свести к минимуму возникающие погрешности и благодаря этому увеличить возможную длительность натурных исследований. Важным направлением совершенствования методов расчетно-экспериментального анализа НДС ответственных элементов конструкций является подход, основанный на применении алгоритмов решения обратных задач с использованием в качестве исходных данных результатов тензоизмерений.

4. Показана возможность применения методов и средств натурной тензометрии для исследования напряженного состояния создаваемых энергоустановок с повышенными эксплуатационными параметрами. В то же время разработанные средства измерений и вновь создаваемые алгоритмы обработки результатов должны совершенствоваться для обеспечения надежного контроля НДС не только в период пусконаладочных испытаний, но и при дальнейшей эксплуатации потенциально опасных объектов энергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гагаринский А. Ю., Семченков Ю. М., Сидоренко В. А., Фомиченко П. А. Новый этап в ядерно-энергетической стратегии России / Атомная энергия. 2021. Т. 131. № 6. С. 303 – 307. EDN: FUZYOE

2. Babushkin S. V., Vasil'ev B. A., Vasyaev A. V., et al. Reactor Installations with Sodium-Cooled Fast Reactors for Two-Component Nuclear Energy / Atomic Energy. 2020. Vol. 129. N 1. P 8 – 17. EDN: LKACDW. DOI: 10.1007/s10512-021-00705-y
3. Ольховский Г. Г. Наиболее мощные энергетические ГТУ (обзор) / Теплоэнергетика. 2021. № 6. С. 87 – 93. EDN: IYPCCL. DOI: 10.1134/S0040363621060060
4. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Комплексная оценка прочности, ресурса, живучести и безопасности машин в сложных условиях нагружения / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2020. № 4. С. 24 – 34. EDN: PNCKQX. DOI: 10.31857/S0235711920040094
5. Баутин А. А. Мониторинг элементов авиационных конструкций по данным тензометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. 1. С. 57 – 63. EDN: YWVSFF. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-57-63
6. Makhutov N. A., Gadenin M. M., et al. Theoretical and Experimental Analysis of Stresses and Strength of Load-Bearing Components of Thermonuclear Tokamak Installations / Nuclear Materials. — London: IntechOpen, 2020. P 1 – 26. EDN: C3JIBOC. DOI: 10.5772/intechopen.94531
7. Албагачиев А. Ю., Алексеева С. И., Ахметханов Р. С. и др. Прочность, ресурс, живучесть и безопасность машин / Отв. редактор Н. А. Махутов. — М.: «Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2019. — 576 с. EDN: UCBZJZ
8. Махутов Н. А., Матвиенко Ю. Г., Романов А. Н. и др. Проблемы прочности, техногенной безопасности и конструкционного материаловедения. — М.: Ленанд, 2018. — 720 с. EDN: YPBGTB
9. Экспериментальные исследования напряжений в конструкциях. / Под ред. Н. А. Махутова. — М.: Наука, 1992. — 202 с.
10. Маслов С. В., Хуршудов Г. Х., Городов Г. Ф. Исследования напряженного состояния теплообменника реактора БН-600 при пусконаладочных работах и освоении мощности аппарата / Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика и техника ядерных реакторов / Научно-технический сборник. Вып. 7(44). — М.: Госкомитет по использованию атомной энергии СССР, 1984. С. 25 – 29.
11. Махутов Н. А., Дайчик М. Л. и др. Методы и результаты исследований напряженного состояния реакторной установки ВВЭР-1000 при эксплуатации. — М.: Международный центр научной и технической информации, Институт машиноведения им. А. А. Благоврадова РАН, 1992. — 115 с.
12. Маслов С. В. Исследование напряженного состояния действующего оборудования методом тензометрии для уточнения условий прочности и ресурса / Машиностроение и инженерное образование. 2021. № 3 – 4(67). С. 16 – 27. EDN: NFLARX
13. Дайчик М. Л., Пригоровский Н. И., Хуршудов Г. Х. Методы и средства натурной тензометрии: Справочник. — М.: Машиностроение, 1989. — 240 с.
14. Razumovskii I. A., Chernyatin A. S., Fomin A. V. Experimental-Computational Methods for Determination the Stress-Strain State of Structural Components / Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. N 15. P 1528 – 1536. EDN: UFIVLJ. DOI: 10.1134/S0020168514150151
15. Ватульян А. О., Нестеров С. А. Коэффициентные обратные задачи термомеханики. Том 1. — Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2019. — 146 с.
- egy / Atom. Énergiya. 2021. Vol. 131. N 6. P 303 – 307 [in Russian]. EDN: FUZYOE
2. Babushkin S. V., Vasil'ev B. A., Vasyaev A. V., et al. Reactor Installations with Sodium-Cooled Fast Reactors for Two-Component Nuclear Energy / Atomic Energy. 2020. Vol. 129. N 1. P 8 – 17. EDN: LKACDW. DOI: 10.1007/s10512-021-00705-y
3. Ol'khovskii G. G. The most powerful power-generating GTU's (a review) / Teploénergetika. 2021. Vol. 68. N 6. P 490 – 495 [in Russian]. EDN: MNFETC. DOI: 10.1134/S0040601521060069
4. Makhutov N. A., Gadenin M. M. Integrated Assessment Of The Durability, Resources, Survivability, And Safety Of Machinery Loaded Under Complex Conditions / Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2020. Vol. 49. N 4. P 292 – 300. EDN: OBAXGA. DOI: 10.3103/S1052618820040093
5. Bautin A. A. Monitoring of aircraft structures elements according to strain gauge data / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part 1. P 57 – 63 [in Russian]. EDN: YWVSFF. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-57-63
6. Makhutov N. A., Gadenin M. M., et al. Theoretical and Experimental Analysis of Stresses and Strength of Load-Bearing Components of Thermonuclear Tokamak Installations / Nuclear Materials. — London: IntechOpen, 2020. P 1 – 26. EDN: C3JIBOC. DOI: 10.5772/intechopen.94531
7. Albagachiev A. Y., Alekseeva S. I., Akhmetkhanov R. S., et al. Strength, resource, survivability and safety of machines. N. A. Makhutov, Ed. — Moscow: Librokom, 2019 — 576 p. [in Russian]. EDN: UCBZJZ
8. Makhutov N. A., Matvienko Yu. G., Romanov A. N., et al. Problems of strength, technogenic safety and structural materials science. — Moscow: Lenand, 2018. — 720 p. [in Russian]. EDN: YPBGTB
9. Experimental Investigations of Stresses in the Constractions / Edited by N. A. Makhutov. — Moscow: Nauka, 1992. — 202 p. [in Russian].
10. Maslov S. V., Khurshudov G. Kh., Gorodov G. F. Studies the stress state of the heat exchanger of the BN-600 reactor during commissioning and mastering the power of the device / Problems of nuclear science and technology. Series: Physics and technology of nuclear reactors / Scientific and technical collection. Issue 7(44). — Moscow: Goskomitet po ispol'zovaniyu atomnoi énergii SSSR, 1984. P 25 – 29 [in Russian].
11. Makhutov N. A., Daychik M. L., et al. Methods and results of studies the stress state of the VVER-1000 reactor plant during operation. — Moscow: International Center for Scientific and Technical Information, Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Science, 1992. — 115 p. [in Russian].
12. Maslov S. V. Investigations of the operating equipment stress state by the tensometry method for strength and resource conditions controlling / Mashinostr. Inzh. Obraz. 2021. N 3 – 4(67). P 16 – 27 [in Russian]. EDN: NFLARX
13. Daychik M. L., Prigorovsky N. I., Khurshudov G. Kh. Methods and tools for full-scale tensometry. Handbook. — Moscow: Mashinostroenie, 1989. — 240 p. [in Russian].
14. Razumovskii I. A., Chernyatin A. S., Fomin A. V. Experimental-Computational Methods for Determination the Stress-Strain State of Structural Components / Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. N 15. P 1528 – 1536. EDN: UFIVLJ. DOI: 10.1134/S0020168514150151
15. Vatulyan A. O., Nesterov S. A. The coefficient reverse tasks of thermal mechanics. Vol. 1. — Rostov-on-Don: Southern Federal University, 2019. — 146 p. [in Russian]. EDN: OBQJFF

REFERENCES

Технические заметки

Technical Notes

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-75-79>**МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ НА ОСНОВЕ МОБИЛЬНОГО УСТРОЙСТВА ВИМ ЛТДП**

© Юрий Николаевич Рожков, Вячеслав Федорович Аулов

ФНАЦ ВИМ, Россия, 109428, Москва, ул. 1-й Институтский проезд, д. 5; e-mail: gosniti@mail.ru

*Статья поступила 11 марта 2022 г. Поступила после доработки 15 апреля 2022 г.
Принята к публикации 27 мая 2022 г.*

Отмечен ряд известных методик ускоренных испытаний на относительную износостойкость, в частности методика, реализованная на установке ИМ-01 конструкции ВИСХОМа с использованием метода Бринелля – Ховарта для лабораторных исследований, в котором применяется порошковый абразив. Показаны недостатки этих методик. В ВИМ разработана новая установка ВИМ ЛТДП, в которой в качестве абразивного материала использовали абразивную ленту зернистостью Р60, длиной 320 мм, шириной 15 мм. Величину износа определяли по уменьшению массы образца путем взвешивания на весах с точностью 0,0001 г до и после испытаний. Результаты испытаний получали как относительную износостойкость ε , равную отношению износостойкости испытуемого образца к износостойкости эталона. Рассмотрение относительной износостойкости позволяет повысить точность результатов вследствие исключения влияния на них естественных изменений внешних параметров, определяющих интенсивность изнашивания в процессе испытаний. Установка обеспечивает ускоренные испытания образцов — затраты времени на испытание одного образца составили около 5 мин. При этом сохраняются структура и размеры зерна рабочего тела, постоянства нагрузки в зоне контакта и скорости взаимодействия образца и инструмента. Ленточный абразив различной зернистости позволяет применять установку для широкого спектра задач, использовать образцы без предварительного шлифования, но с их предварительным очищением от шлаков и крупных частиц после нанесения износостойких покрытий.

Ключевые слова: износостойкость; абразивное изнашивание; износ; устройство; абразивная лента; методика абразивного изнашивания.

RESULTS OF TESTS FOR ABRASIVE WEAR ON A VIM LTDS INSTALLATION

© Yuri N. Rozhkov, Vyacheslav F. Aulov

All-Union Research Institute of Agricultural Mechanization, 5, 1 Institutskiy proezd, Moscow, 109428, Russia;
e-mail: gosniti@mail.ru

Received March 11, 2022. Revised April 15, 2022. Accepted May 27, 2022.

A number of well-known methods of accelerated testing for relative wear resistance are considered including a procedure based on the Brinell-Howarth method for laboratory studies and implemented on a IM-01 facility (designed at WISHOM) in which a powder abrasive is used. The shortcomings of those methods are discussed. A new VIM LTDP installation is developed in which an abrasive tape (320 mm and 15 mm in length and width, respectively) with a grain size of P60 is used as an abrasive material. The degree of wear was determined by a decrease of the sample mass using weighing on a balance before and after testing with an accuracy of 0.0001 g. The test results were obtained as a relative wear resistance ε equal to the ratio of the values of the wear resistance of the test and standard samples. Consideration of the relative wear resistance makes it possible to increase the accuracy of the results due to the exclusion of the effect of changes in external parameters which determine the wear rate during testing. The installation ensures accelerated testing of the samples, i.e., the time for testing one sample is about 5 min. The structure and the grain size of the working body, the load value in the contact zone and the speed of interaction between the sample and tool are preserved. The use of an abrasive tape with different grain size provides for application of the unit to a wide range of tasks using samples without any preliminary grinding, but with the

obligatory preliminary cleaning of the samples from slags and large particles after application of wear-resistant coatings.

Keywords: wear resistance; abrasive wear; wear; installation; abrasive tape; abrasive wear technique.

Введение

Определение износостойкости материалов в лабораторных условиях — один из важнейших этапов оценки их пригодности для работы в узлах трения машин, в частности — почвообрабатывающих [1].

Испытания на абразивное изнашивание — сложный, трудоемкий и длительный вид исследования свойств материалов. Известные методики экспериментального определения износостойкости материалов, основанные на абразивном изнашивании, требуют условий, соответствующих полевым испытаниям деталей с упрочняющими покрытиями методом ТВЧ [2]. Однако в полевых условиях невозможно испытать широкий круг материалов, а анизотропность абразива почвы требует большого массива данных.

Достаточно успешно зарекомендовала себя методика сравнительной оценки относительной износостойкости материалов. При этом сравнивают величины износа, который определяют взвешиванием на высокоточных весах до и после испытаний исследуемого и эталонного образцов. Ранее описана методика испытаний на установке ИМ-01 конструкции ВИСХОМа. Испытания проводят согласно ГОСТ 23.208–79 (трение о не жестко закреплённые абразивные частицы). Образец зажимают в держателе, абразивные частицы (кварцевый песок, корунд) через систему дозаторов-барабанов попадают в зону контакта, внедряются во вращающийся резиновый ролик и изнашивают образец [1].

Известна методика испытаний Бринелля — Ховарта, которая заключается в том, что в зазор между вращающимся диском (резиновым или металлическим) и испытываемым образцом подают песок (0,2 – 0,6 мкм). При этом диск прижимают к образцу, который изнашивается за счет абразива [3].

Из зарубежных работ наиболее известны методы с применением резинового или металлического диска и сыпучего абразива, а также закреплённых абразивов по типу вращающегося барабана с шлифовальной шкуркой и постепенным перемещением образца по барабану для гарантированного контакта со свежим абразивом [4, 5].

Исследования показали, что методы позволяют получить достаточно точную сравнительную оценку относительной износостойкости материалов с воспроизведением условиям изнашивания, близких к полевым. При этом время, затрачиваемое на испытания, сокращается более чем на по-

рядок по сравнению со стандартным натурным испытанием.

Отличаясь высокой производительностью, первые два способа имеют и существенные недостатки. При использовании сыпучего абразивного материала возникают сложности его равномерного распределения по поверхности зоны контакта, а также проблемы обеспечения стабильности подачи абразива в течение времени проводимого исследования, что существенно влияет на стабильность результатов при повторении эксперимента. Конструктивные особенности не позволяют существенно повысить нагрузки в целях ускоренного износа из-за возникновения наклепа в зоне контакта, что значительно увеличивает время эксперимента (обычно более 30 мин). Кроме того, недостатком является то, что перед проведением испытания все образцы требуют предварительного шлифования, так как используемые диски из резины и металла не выдерживают нагрузки при неоднородной поверхности и шероховатости, что также влияет на стабильность результатов.

Цель исследования — разработка методики сравнительной оценки износостойкости, исключающей перечисленные выше недостатки, прежде всего — за счет исключения неравномерности подачи абразива в зону контакта.

Научная новизна — изнашивание исследуемых образцов осуществляется абразивной лентой, что позволяет исключить операцию предварительной подготовки (шлифования) поверхности исследуемой детали к проведению эксперимента, так как некоторые износостойкие покрытия имеют тонкий слой, который можно снять посредством шлифования.

Методика исследований

Для реализации методики разработано мобильное устройство ВИМ ЛТДП с возможностью проведения испытаний образцов без предварительного шлифования. Оно обеспечивает стабильность испытаний за счет исключения неравномерности подачи абразива в зону контакта.

Устройство ВИМ ЛТДП (рис. 1) для ускоренных испытаний образцов на износостойкость включает ротор с осью 1 и абразивной лентой 2, держатель образцов 3. Держатель выполнен в виде рычажной системы с противовесом 4.

Образцы материалов для испытаний на износостойкость — плоские пластины размером 60 × 40 мм и толщиной 3 мм. Испытуемый обра-

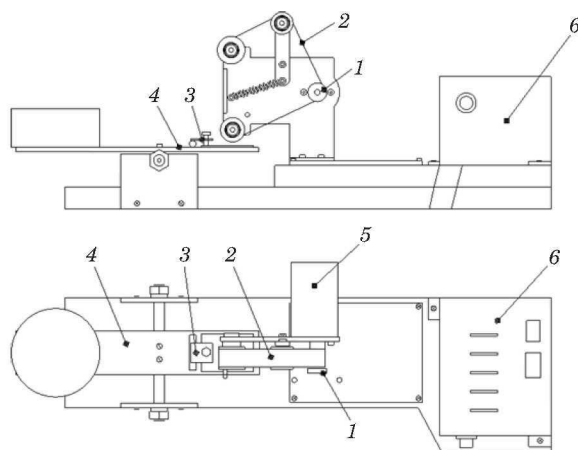


Рис. 1. Схема установки

Fig. 1. Installation diagram

зец зажимается винтом в держателе 3 и подводится рычагом с противовесом 4 к абразивной ленте 2. Включают электродвигатель 5 на выбранных оборотах с помощью контроллера с реостатом 6. Ротор с осью 1 приводит во вращение абразивную ленту, которая контактирует с образцом, в результате чего происходит износ материала. Через промежуток времени, достаточный для получения нужного износа образца (обычно 3 – 5 мин), выключают электродвигатель. Образец демонтируют, определяют характеристики его износа для сравнения с эталоном. Процесс повторяют для следующего образца.

Технические характеристики устройства приведены ниже.

Инструмент	Абразивная лента Р60
Сила прижатия, Н	17,417
Частота вращения, с ⁻¹	$2,293 \cdot 10^3$
Линейная скорость, м/с	1,8
Время испытания, мин	5

Устройство позволяет обеспечить ускоренные сравнительные испытания образцов — затраты времени на испытание одного образца составили около 5 минут. Устройство дает возможность проводить несколько опытов на одном образце для более точного исследования. Применение абразивных лент обеспечивает стабильность характеристик процесса изнашивания образца за счет неизменной структуры и величины зерна рабочего тела, постоянства нагрузки в зоне контакта и скорости взаимодействия образца и инструмента. Применение абразивных лент различной зернистости позволяет применять устройство для широкого спектра задач.

Абразивная лента приводится в движение от электродвигателя. Скорость ее перемещения может варьироваться от 1,5 до 2 м/с путем регулирования силы тока реостатом. Нагрузка на обра-



Рис. 2. Зона контакта образца с абразивной лентой

Fig. 2. Zone of the sample contact with abrasive tape

зец — от 15 до 20 Н. За счет рычажной системы исследуемый образец подводится к абразивной ленте, которая опирается на ролик. За счет этого происходит износ поверхности, который затем измеряется в массовых величинах. Площадь пятна контакта S на образце, обработанном на машине трения ВИМ ЛТДП, составляет 75 мм^2 (рис. 2).

Как отмечено выше, величину износа определяют по уменьшению массы образца путем его взвешивания на весах (с точностью $0,0001 \text{ г}$) до и после испытаний. Результаты испытаний — величина ε , равная отношению износостойкости испытуемого образца к износостойкости эталона. Использование относительной величины ε позволяет повысить точность результатов вследствие исключения влияния на них естественных изменений внешних параметров, определяющих интенсивность изнашивания в процессе испытаний. Относительная износостойкость [6]

$$\varepsilon = A_{qi}/A_{qn}, \quad (1)$$

где A_{qn} и A_{qi} — величины износа эталонного и исследуемого образцов (в граммах).

По предлагаемой методике проведены испытания износостойкости двух образцов — с покрытием и без — при нагрузке 17,417 Н и линейной скорости 1,8 м/с (см. таблицу). В качестве эталона выбрана сталь 65Г, наиболее часто используемая для изготовления рабочих органов сельскохозяйственных машин [7, 8].

Обсуждение результатов

Рассчитано давление в зоне контакта, с которым рычажная система прижимает образец к абразивной ленте. Это давление сопоставлено с давлением ролика на образец на машине трения ИМ-1. Определена линейная скорость роли-

ка ИМ-1 и подобрано положение реостата, при котором абразивная лента будет иметь ту же скорость.

Соотношение плеч рычага в машине трения составило 9,5:6. С учетом этого установлена сила F , прилагаемая к образцу при использовании груза массой 1,1 кг, без учета крутящего момента двигателя:

$$F = 11 \cdot 9,5/6 = 17,417 \text{ Н.} \quad (2)$$

Давление

$$\sigma = F/S = 2,32 \cdot 10^5 \text{ Па,} \quad (3)$$

или 0,232 МПа. На машине трения ИМ-1 давление $\sigma = 0,28$ МПа. Таким образом, давление в зоне контакта на машине трения ВИМ ЛТДП на 17 % меньше, чем на машине трения ИМ-1.

Машина трения ИМ-1 совершает путь трения в 540 м за 5 мин. Следовательно, линейная скорость ролика

$$v = 540/(5 \cdot 60) = 1,8 \text{ м/с.} \quad (4)$$

Диаметр приводного вала $d = 15$ мм.

Линейную скорость абразивной ленты рассчитывали по формуле

$$v = \frac{3,14dn}{1000 \cdot 60}, \quad (5)$$

где n — частота вращения двигателя. Чтобы обеспечить линейную скорость ленты 1,8 м/с, необходима частота вращения вала

$$n = 60000 \frac{v}{3,14d} = 2,293 \cdot 10^3. \quad (6)$$

Из таблицы видно, что использование покрытий на основе карбида бора [9, 10] повышает относительную износостойкость в 3,8 раза, что сопоставимо с результатами, полученными на установке М-1. Установка ВИМ ЛТДП позволяет более точно прогнозировать относительную из-

носостойкость покрытий, чем установка ИМ-01 конструкции ВИСХОМ.

Необходимо иметь в виду, что время подготовки и проведения испытаний, затраченное с использованием данных методик, не одинаково. Для проведения испытаний на установке ИМ-01 конструкции ВИСХОМа требуется ~5 мин на взвешивание образца, ~5 мин на его установку и 30 мин на испытание, что в итоге составляет 40 мин. При испытаниях в полевых условиях затраты времени с обработкой всех данных после испытания более значительные, что экономически не выгодно.

Предлагаемая методика может быть использована для ускоренных испытаний на абразивное изнашивание в лабораторных условиях, близких к реальным условиям абразивного изнашивания. Время подготовки к испытанию — 3 мин, время испытания — 5 мин. Метод мобилен и прост в эксплуатации, а поэтому экономически целесообразен.

Заключение

Разработанная методика позволяет проводить испытания образцов с предварительным очищением их поверхности от шлака и крупных частиц после нанесения износостойких покрытий, поэтому исключает предварительное шлифование образцов.

Процесс испытаний позволяет избежать проблем с равномерным распределением абразива по поверхности зоны контакта, обеспечивает стабильность подачи абразивного материала в течение всего времени проводимого эксперимента, что существенно влияет на оценку относительной износостойкости при повторении эксперимента.

Предлагаемая установка для ускоренных испытаний покрытий на износостойкость ВИМ ЛТДП отличается простотой конструкции, позволяет проводить испытания в офисных условиях.

Результаты испытаний абразивного изнашивания на установке ВИМ ЛТДП

Results of tests of abrasive wear on the VIM LTDS installation

№ опыта	Вес до испытаний, г	Вес после испытаний, г	Износ, г	Среднее значение (математическое ожидание), г	Отклонение, г	Среднеквадратическое отклонение σ	Коэффициент вариации v , %	Критерий Стьюдента t_{on}	Относительная износостойкость ε
Образец 1: сталь 65Г (закалка в масле)									
1	55,6110	55,4840	0,1270	0,1255	0,0015	0,0015	27	1	1
2	55,4840	55,3600	0,1240		-0,0015				
Образец 2: наплавка В₄С+П-0,66 (скоростное ТВЧ-борирование)									
1	41,4368	41,4055	0,0310	0,0331	-0,0021	0,0021	28	1	3,7915
2	41,4721	41,4368	0,0353		0,0021				

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков В. С. Обеспечение долговечности рабочих органов почвообрабатывающих машин. — Москва: ИНФРА-М, 2019. — 155 с.
2. Новиков В. С. Упрочнение рабочих органов почвообрабатывающих машин на заданный ресурс. — М.: ИНФРА-М, 2018. — 169 с.
3. Ткачев В. Н. Износ и повышение долговечности деталей сельскохозяйственных машин. — М.: Машиностроение, 1971. — 232 с.
4. Севернев М. М. Износ деталей сельскохозяйственных машин. — Л.: Колос, 1972. — 288 с.
5. Ружьев В. А., Ожегов Н. М., Капошко Д. А. Обеспечение долговечности рабочих органов почвообрабатывающих машин с учетом экологических требований / Известия СПбГАУ. 2015. № 38. С. 254 – 259.
6. Кузьменко А. Г., Вишневецкий О. А. Метод испытаний на абразивный износ по схеме Бринелля – Ховарта (Br-Hv). Часть I. Теоретические основы метода. — Хмельницкий: Хмельницкий национальный университет, 2012. С. 102 – 108.
7. Li C. X. Surface Engineering / Wear Testing and Wear Measurement. The University of Birmingham, UK. http://emrtk.unimiskolc.hu/projektek/adveng/home/kurzus/korsz_anyagtech/1_konzultacio_elemei/wear_testing_measurement.htm
8. Kennedy D. M., Hashmi M. S. J. Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk materials / J. Mater. Proc. Technol. 1998. N 77. P 246 – 253.
9. Аулов В. Ф., Рожков Ю. Н., Ишков А. В., Кривочуров Н. Т., Иванайский В. В., Новиков В. С. Сравнительные испытания на износостойкость образцов из стали 65Г и образцов с покрытием скоростным ТВЧ-борированием / Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии и системы. 2017. С. 422 – 427.
10. Аулов В. Ф., Иванайский В. В., Ишков А. В. и др. Получение износостойких композиционных покрытий на стали 65Г при ТВЧ-нагреве / Технология машиностроения. 2015. № 2. С. 30 – 34.
11. Ишков А. В., Лялякин В. П., Аулов В. Ф., Кривочуров Н. Т., Иванайский В. В., Соколов А. В. Комбинированные функциональные покрытия для деталей сельхозмашин сложной формы: конструкция и технология получения. — В сб.: Аграрная наука — сельскому хозяйству. В 3-х книгах. Т. 3. 2015. С. 59 – 60.

REFERENCES

1. Novikov V. S. Ensuring the durability of the working bodies of soil-cultivating machines. — Moscow: INFRA-M, 2019. — 155 p. [in Russian].
2. Novikov V. S. Hardening of the working bodies of soil-cultivating machines for a given resource. — Moscow: INFRA-M, 2018. — 169 p. [in Russian].
3. Tkachev V. N. Wear and improvement of durability of parts of agricultural machines. — Moscow: Mashinostroenie, 1971. — 232 p. [in Russian].
4. Severnev M. M. Wear of parts of agricultural machines. — Leningrad: Kolos, 1972. — 288 p. [in Russian].
5. Ruzhev V. A., Ozhegov N. M., Kaposzko D. A. Ensuring the durability of the working bodies of soil-cultivating machines, taking into account environmental requirements / Izv. SPbGAU. 2015. N 38. P 254 – 259 [in Russian].
6. Kuzmenko A. G., Vishnevsky O. A. Brinell – Howarth (Br-Hv) abrasion test method. Part I. Theoretical foundations of the method. — Khmelnytsky: Khmelnytsky National University, 2012. P 102 – 108 [in Russian].
7. Li C. X. Surface Engineering / Wear Testing and Wear Measurement. The University of Birmingham, UK. http://emrtk.unimiskolc.hu/projektek/adveng/home/kurzus/korsz_anyagtech/1_konzultacio_elemei/wear_testing_measurement.htm
8. Kennedy D. M., Hashmi M. S. J. Methods of wear testing for advanced surface coatings and bulk materials / J. Mater. Proc. Technol. 1998. N 77. P 246 – 253.
9. Aulov V. F., Rozhkov Yu. N., Ishkov A. V., Krivochurov N. T., Ivanaisky V. V., Novikov V. S. Comparative tests for wear resistance of specimens made of steel 65G and specimens coated with high-speed high-frequency boriding / Energy-efficient and resource-saving technologies and systems. 2017. P 422 – 427 [in Russian].
10. Aulov V. F., Ivanaisky V. V., Ishkov A. V. Obtaining wear-resistant composite coatings on steel 65G during high-frequency heating / Tekhnol. Mashinostr. 2015. N 2. P 30 – 34 [in Russian].
11. Ishkov A. V., Lyalyakin V. P., Aulov V. F., Krivochurov N. T., Ivanaisky V. V., Sokolov A. V. Combined functional coatings for parts of agricultural machines of complex shape: design and production technology. — In the collection: Agrarian science to agriculture. In 3 books. Vol. 3. 2015. P 59 – 60 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-12-80>

К 95-ЛЕТИЮ ЕВГЕНИЯ МИХАЙЛОВИЧА МОРОЗОВА TO THE 95th BIRTHDAY OF EVGENII MIKHAILOVICH MOROZOV

10 декабря исполнилось 95 лет Евгению Михайловичу Морозову, профессору Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Заслуженному деятелю науки РФ, почетному профессору НИЯУ «МИФИ», члену редколлегии и секции «Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность» журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».

С именем Е. М. Морозова связана целая эпоха становления и развития в нашей стране такого научного направления, как механика разрушения. Евгений Михайлович разработал энергетический критерий разрушения в вариационной формулировке и метод расчета прочности деталей с трещинами на основе предела трещиностойкости. Его работы посвящены созданию и применению численных методов механики разрушения, моделям разрушения твердых тел, а также методу сечений для оценки коэффициента интенсивности напряжений.

В середине шестидесятых годов при непосредственном участии Е. М. Морозова в МИФИ была организована кафедра физики прочности, которая стала выпускать специалистов по исследованию механических свойств и механизмов разрушения материалов, инженерным расчетам на прочность с уклоном на атомную энергетику. Им был создан первый в нашей стране курс «Механика разрушения», который Евгений Михайлович читает и по сей день.

Научная деятельность Е. М. Морозова отражена в более чем двухстах научных публикациях, в том числе четырнадцати монографиях, две из которых переизданы на английском языке. Отметим его работу в качестве титульного редактора и инициатора переводов издания нескольких книг по механике разрушения, а также научного редактора раздела в реферативном журнале «Механика».

На протяжении 12 лет Е. М. Морозов был председателем ГЭК на мехмате МГУ, 17 лет — председателем оргкомитета постоянно действующего семинара «Проблемы разрушения металлов» при МДНТП общества «Знание», в течение 15 лет участвовал в работе Комиссии по механике разрушения при НТС Госстандарта СССР, с 1995 по 1997 г. работал по научной программе КОПЕРНИКУС Европейского сообщества.

Е. М. Морозов был членом Международного совета по физике прочности и пластичности материалов, диссертационного совета МГОУ, участ-



ником российских и международных грантов. Евгений Михайлович выступает с докладами и участвует в работе оргкомитетов на съездах, конференциях и семинарах по статической и циклической прочности материалов и конструкций. Он регулярно консультирует представителей промышленности НИИ по вопросам механики разрушения.

Научная деятельность ученого отмечена правительственными наградами. Е. М. Морозов — лауреат Совета Министров СССР (1983 г.), в 1993–1995 гг. удостоен Президентской стипендии, а в 2001 г. ему присвоены звания Заслуженного деятеля науки Российской Федерации и Почетного профессора МИФИ.

С журналом «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» Евгения Михайловича связывает почти полувековое сотрудничество. Он внес огромный вклад в развитие отдела «Методы механических испытаний» (теперь — «Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность») как автор, рецензент, член редколлегии и секции редколлегии.

Редколлегия и редакция журнала с любовью поздравляют Евгения Михайловича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, бодрого настроения и удачи в новых начинаниях.

Указатель статей (по разделам) за 2022 г.

№ стр.

К 90-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

«ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ. ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ»

Махутов Н. А. Развитие лабораторных исследований и диагностики материалов 1, ч. 1 5

КОЛОНКА РЕДКОЛЛЕГИИ

Орлов А. И. Системная нечеткая интервальная математика — основа инструментария математических методов исследования 7 5

К 30-ЛЕТИЮ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

Баландина Н. П., Захарова М. Л. Итоги усовершенствования приближенно-количественного спектрального анализа горных пород 1, ч. 2 41

Ващенко П. В., Лабусов В. А., Шиманский Р. В. Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 1, ч. 2 22

Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В., Семёнов З. В., Ващенко П. В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» 1, ч. 2 5

Дзюба А. А., Лабусов В. А., Зарубин И. А. Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000» 1, ч. 2 27

Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Бекмансурова Л. И. Разработка методики анализа топливной композиции на основе фторидов лития и бериллия методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии 1, ч. 2 58

Колосов Н. А., Болдова С. С., Лабусов В. А. Оценка возможности контроля температуры электротермического атомизатора по сигналам поглощения элементов 1, ч. 2 83

Лёзова Т. А., Сарычева Н. А., Гаранин В. Г., Борисов А. В. Анализ алюминиевых сплавов с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС 1, ч. 2 69

Савинов С. С., Титова А. Д., Зверьков Н. А., Дробышев А. И. Определение микроэлементов в жидких пробах с органической основой методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии 1, ч. 2 63

Семёнов З. В., Дзюба А. А., Гаранин В. Г., Неклюдов О. А. Инструмент для диагностики спектральных комплексов и резервного копирования ПО «Атом» 1, ч. 2 15

Черевко А. С., Морозова А. А. Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ горных пород, почв и золы растений с использованием дугового аргонового двухструйного плазмотрона и многоканального анализатора эмиссионных спектров 1, ч. 2 48

Шавекин А. С., Заякина С. Б., Жмодик С. М. Сравнение аналитических возможностей установки с дуговым двухструйным аргоновым плазмотроном и комплекса «Гранд-Поток» при определении редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии 1, ч. 2 77

Шевелев Г. А., Каменская Э. Н., Турмагамбетов Т. С., Каменский Н. Г. Золото в пиричах и сульфидных рудах по данным сцинтилляционного анализа 1, ч. 2 34

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Nikolaychuk P. A. Spectrophotometric determination of bismuth potassium ammonium citrate in cleaning wastes of industrial equipment with 4-(2'-pyridylazo)-resorcinol 8 17

Prosuntsova D. S., Ananieva I. A., Nesterenko P. N., Shpigun O. A. Microspherical polystyrene-divinylbenzene particles hybridized with eremomycin stabilized gold nanoparticles as a stationary phase for chiral liquid chromatography 12 14

Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Использование смартфона и хемотронического анализа для определения тетрациклинов в природной воде по сенсibilизированной твердофазной флуоресценции европия на его гидроксиде 5 5

Бабенко А. В., Измайлов Р. Р., Леонтьева Н. Н. Оптимизация пробоподготовки моно- и биметаллических катализаторов на основе углеродного носителя «Сибунит» для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой 7 23

Бахманова Ф. Н. Сорбционно-фотометрическое определение тория (IV) в глине 5 22

Бибешко Г. И., Диттрих М. Б. Методика для биохимического мониторинга йода. Определение йодид-иона в моче с ионоселективным электродом 2 5

Бибешко Г. И., Усов А. И., Омелянюк Г. Г., Любецкая И. П. Оценка надежности качественной судебно-экспертной методики «Микроскопическое исследование текстильных волокон» 12 21

	№	стр.
Бейлинсон Р. М., Явишева А. А., Лопатко Н. Ю., Медянцева Э. П. Амперометрические биосенсоры для определения тетрациклина	11	5
Близнюк У. А., Борщеговская П. Ю., Болотник Т. А., Ипатова 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 обработки ускоренными электронами	10	13
Вершинин В. И., Абрамова А. Е. Определение суммы однотипных веществ с помощью интегральных показателей или многомерных градуировок при высокой внутригрупповой селективности сигналов	10	5
Вокуев М. Ф., Браун А. В., Байгильдиев Т. М., Рыбальченко И. В., Родин И. А. Определение метилфосфоновой кислоты и ее алкиловых эфиров в почве методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения	1, ч. 1	25
Ву Хоанг Иен, Зяблов А. Н. Применение МИП-сенсоров для определения консервантов в безалкогольных напитках	8	10
Дейнека В. И., Олейниц Е. Ю., Дейнека Л. А. Одновременное определение монокофеилхиновых кислот и кофеина методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с элюентами на основе пропанола-2 и этилацетата	11	14
Дроздов А. А., Андреев М. Н., Ратников Д. С. Изучение состава стекол, производимых на Жабинском заводе в первой трети XVIII века	7	15
Дубинин П. С., Якимов И. С., Самойло А. С., Ружников С. Г., Безрукова О. Е., Залого А. Н., Киррик С. Д., Хлыстов Д. В. Аналитические подходы при разработке отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевого производства	10	20
Дьяченко А. А., Громов И. А., Мурадымов М. З., Беляева О. А., Галль Н. Р., Явор М. И., Родин А. М., Крупа Л., Карпов А. В. Печной источник с электронной ионизацией для калибровки спектрометра в целях прецизионного определения масс сверхтяжелых элементов	9	7
Зяблов А. Н., Шаповалова А. А. Определение остаточных количеств цефотаксима в жидких средах с использованием пьезоэлектрического сенсора	2	15
Кравцова М. И., Труханович Т. Ю., Винокурова О. Ю. 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»	10	30
Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных твердоконтактных потенциометрических β -лактамных сенсоров в водных и биологических средах	6	15
Куминова Я. В., Филичкина В. А., Филиппов М. Н., Козлов А. С. Рентгенофлуоресцентное определение титана, циркония и хрома в титан-циркониевых песках Бешпагирского месторождения	11	22
Муравьева И. В., Бебешко Г. И. Ионометрическое определение хлора и фтора в нефтегазовых сточных водах	7	8
Осипов К., Мокоучина Т. В., Панюкова Д. И., Трухина М. В., Марютина Т. А. Влияние солености воды на эффективность диспергентов нефти	9	16
Растегаев О. Ю., Черников С. Н. Определение зарина и зомана в промышленных выбросах газохроматографическим методом с применением пульсирующего пламенно-фотометрического детектора	9	23
Серегина И. Ф., Лебедева Л. М., Цюрупа М. П., Даванков В. А., Большов М. А. Возможности эксклюзионной хроматографии (в off- и on-line режимах) для снижения матричных влияний при анализе растворов сложного состава методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	4	10
Соломоненко А. Н., Дорожко Е. В. Электрохимические сенсоры для определения карбофурана в природных объектах (обзор)	3	5
Трошкина И. Д., Вапура Ф. Я., Тарганов И. Е. Определение рения с использованием короткоживущего радиоизотопа ^{188}Re	1, ч. 1	34
Турусова Е. В., Насакин О. Е. Вольтамперометрическое определение пилокарпина гидрохлорида в офтальмологических растворах	4	21
Филатова Д. Г., Богданова А. П., Кривецкий В. В., Пенкина Т. Н., Румянцева М. Н. Определение модифицирующей добавки кремния полупроводниковых газовых сенсорах на основе $\beta\text{-Ga}_{203}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением	8	5
Филатова Д. Г., Чижов А. С., Румянцева М. Н. Определение состава нанокмпозитов $\text{CsPbBr}_{2\text{X}}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением	4	5
Чапышева Н. В. Аналитический контроль малых содержаний кислорода в порошках нитрида алюминия с использованием анализатора «Метавак-АК»	6	25
Черепица С. В., Сытова С. Н., Коваленко А. Н., Соболенко Л. Н., Заяц М. Ф., Егоров В. В., Лещёв С. М., Ветохин С. С., Заяц Н. И. Оценка матричного эффекта при газохроматографическом определении метанола в алкогольной продукции	5	13
Черникова И. И., Потокина А. А., Фарафонова О. В., Ермолаева Т. Н. Разработка методики анализа железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	2	21

	№	стр.
Шайдарова Л. Г., Челнокова И. А., Лексина Ю. А., Хайруллина Д. Ю., Будников Г. К. Проточно-инжекционное амперометрическое определение адреналина, мелатонина и кортизола на электроде, модифицированном бинарной системой золото – палладий и нафионовой пленкой	12	5
Шестопалова Н. Б., Фомина Ю. А., Решетов П. В. Мицеллярная экстракция и спектрофотометрическое определение хинолинового желтого в лекарственных препаратах	3	15
Штин Т. Н., Гурвич В. Б., Галашева О. Е., Неудачина Л. К., Штин С. А. Изучение влияния матричных компонентов природной минеральной воды на определение растворенных форм кремния методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра	6	5
Штин Т. Н., Гурвич В. Б., Галашева О. Е., Шеломенцев И. Г., Неудачина Л. К., Штин С. А. Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра и электротермической атомизацией	1, ч. 1	14

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Альмов М. И., Столин А. М., Бажин П. М. Исследование структуры и свойств защитных покрытий, полученных методом электроискрового легирования СВС-электродами (обзор)	2	40
Амельчугов С. П., Мохирев А. П., Тарасов И. В., Храмов И. В. Исследование звукового импеданса деревянной панели	11	27
Вагапов Р. К., Михалкина О. Г. Исследование продуктов углекислотной коррозии методом рентгеновской дифракции	9	35
Варрик Н. М., Максимов В. Г. Исследование структурных изменений в оксидной керамике методом поляризационной микроскопии	7	29
Васильяк Л. М., Вольпян О. Д., Кузьмичёв А. И., Обод Ю. А., Печеркин В. Я., Привалов П. А. Резонансное отражение плоских СВЧ электромагнитных волн линейной структурой из диэлектрических колец	2	49
Висик Е. М., Филонова Е. В., Ечин А. Б., Чабина Е. Б. Исследование влияния условий направленной кристаллизации на структуру литых лопаток из жаропрочных никелевых сплавов	5	34
Горбовец М. А., Мараховский П. С., Воробьев Н. Н., Гуревич Я. М. Исследование температурных полей в образцах полимерных материалов методом динамического механического анализа	10	37
Дрожилкин П. Д., Сметанина К. Е., Андреев П. В., Мурашов А. А. Оценка повторяемости результатов рентгенодифракционного исследования для порошков нитрида кремния различной дисперсности	4	27
Епишин А. И., Альмов М. И. Определение объемной доли микропористости в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов	11	32
Ершов Б. Г., Комаров В. Б., Кулюхин С. А., Селиверстов А. Ф., Бондарева В. Н. Исследование влияния γ -облучения целлюлозы промышленных марок на продукты ее этерификации	12	28
Зотов С. В., Кадолич Ж. В., Цветкова Е. А., Кравцов А. Г. Электротермический анализ диэлектрических объектов	8	27
Карагерги Р. П., Евсеев М. В., Козлов А. В. Определение коэффициента заторможенности деформации для вычисления начальной расчетной длины рабочей части кольцевого образца из оболочки твэла	4	33
Карпов А. В., Сычев А. Е., Григорьев Е. Г., Качин А. Р., Лорян В. Э. Исследование влияния непрерывного нагружения и уплотнения на электрическое сопротивление порошковых материалов	3	29
Ковалев Д. Ю., Пономарев В. И., Альмов М. И. Исследование <i>in situ</i> процессов горения гетерогенных сред методом динамической рентгенографии	1, ч. 1	49
Козлов В. В., Костишин В. Г., Ситнов М. А., Годаев Б. С. Исследование свойств нанокомпозитов на основе термообработанного полиакрилонитрила (обзор)	8	35
Костишин В. Г., Шакирьянов Р. И., Исаев И. М., Салогуб Д. В. Исследование радиопоглощающих характеристик полимерных композитов с ферритовыми наполнителями	6	31
Краснов И. С., Далин М. А., Ложкова Д. С., Цветова Е. В. Ультразвуковой контроль паяных соединений топливных коллекторов газотурбинных двигателей	7	36
Кудряшов М. В., Сомов Н. В. Исследование неоднородного поглощения рентгеновского излучения кристаллическим образцом сферической формы	11	41
Марчук В. И., Окорочков А. И., Семенов В. В., Садртдинов И. А., Никишин И. О. Диагностика материалов дифракционными оптическими методами	3	23
Михайлова Н. А., Косарина Е. И., Демидов А. А., Суворов П. В. Радиационный контроль заготовок, выполненных по аддитивной технологии, методом цифровой радиографии	10	48
Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Майоров А. Е. Исследование влияния пробоподготовки на химический состав и гидрофобность поверхности каменного угля	4	42

	№	стр.
Петраков А. П., Zubavichus Я. В. Исследование структуры фибриногена методом малоуглового синхротронного рассеяния	7	43
Сазонов А. А., Шелобков В. И., Иванов В. И. Исследование параметров преобразователей акустической эмиссии с учетом влияния акустико-электронного канала и условий калибровки	2	30
Самохвалов А. А., Евстигнеева С. А., Морченко А. Т., Юданов Н. А., Панина Л. В., Нематов М. Г. Определение малых величин магнитострикции в аморфных микропроводах с произвольным типом магнитной анизотропии	1, ч. 1	62
Семенов В. В. Автоматизация шахтного интерференционного анализатора концентрации метана и углекислого газа в воздухе	5	27
Семенов В. В. Определение параметров взвешенных частиц произвольной формы оптико-электронным методом	12	36
Смирнова А. И., Минеев Л. И., Герасимов И. А., Голубева М. А., Шилов М. А., Усольцева Н. В. Исследование электрофизических характеристик пластичных смазочных материалов	10	43
Соколов Р. А., Новиков В. Ф., Муратов К. Р. Исследование коррозионных свойств конструкционных сталей с использованием магнитных характеристик	12	44
Сорокин О. Ю., Чайникова А. С., Кузнецов Б. Ю., Житнюк С. В., Карачевцев Ф. Н. Исследование влияния примесного состава кремния на дефектность образцов из реакционно-спеченного карбида кремния	1, ч. 1	42
Федоров И. И., Беркович К. В., Вандышева Е. С., Тыщенко В. А., Максимов Н. М. Исследование нетипичных сероорганических отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти	9	42
Хрипушин В. В., Тростянский С. Н., Мокшина Н. Я., Бакланов И. О., Щербакова М. С. Исследование фракционного состава порошков для 3D-печати на основе полиамида-12 статистическими методами размерного ранжирования	3	35
Чайникова А. С., Сорокин О. Ю., Кузнецов Б. Ю., Житнюк С. В., Суворов П. В. Исследование образцов из реакционно-спеченного карбида кремния визуально-оптическим и радиографическим методами неразрушающего контроля	6	46
Шорстов С. Ю., Мараховский П. С., Пахомкин С. И., Размахов М. Г. Исследование теплофизических свойств жаропрочного интерметаллидного титанового γ -сплава, полученного методами фасонного литья и аддитивных технологий	9	28
Щербань П. С., Мазур Е. В., Мазур С. Н. Использование метода матрицы параметров процесса в управлении динамикой износа судового двигателя	9	47

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Bisong M. S., Lepov V. V., Landrine T. T. Physico-mechanical characteristics and multiscale stochastic modeling of cement mortar reinforced with oil palm mesocarp fibers	5	62
Безъязычный В. Ф. Методика экспериментального определения сопротивления материала пластическому сдвигу при его обработке резанием	6	70
Ботвина Л. Р., Тютин М. Р., Александров А. П. Гигацикловая усталость зубчатого колеса турбокомпрессора	10	54
Гаденин М. М. Расчетно-экспериментальный анализ сопротивления малоциклового деформированию жаропрочного сплава	9	61
Гольцев В. Ю., Григорьев Е. Г., Осинцев А. В., Плотников А. С., Седегов А. С. Анализ методов изгиба малоразмерных дисков на кольцевой опоре	11	66
Дигуров Р. В., Терентьев С. А. Исследование упругодеформированного состояния тонких алмазных пластин	7	73
Завойчинская Э. Б. Общие закономерности и критерии разрушения твердых тел на разных масштабных структурных уровнях при длительном нагружении (обобщающая статья)	7	48
Каблов Е. Н., Антипов В. В., Яковлев Н. О., Куликов В. В., Автаева Я. В., Автаев В. В., Медведев П. Н. Влияние температуры и анизотропии листов из сплава системы Al – Cu – Mg – Li на механические свойства в области малых пластических деформаций	11	55
Каблов Е. Н., Гриневич А. В., Славин А. В., Кабанов И. В., Громов В. И., Ампилогов А. Ю., Яковлев Н. О., Поляков А. Н., Якушева Н. А. Расчетные характеристики прочности сталей ВКС-9М и 300М	3	51
Казанцев А. Г., Маркочев В. М., Королев С. Ю. Стохастическая модель вязкохрупкого перехода в сталях	9	53
Корольков О. Е., Пахомов М. А., Столяров В. В. Электропластический эффект в титановых сплавах при их растяжении	10	73
Куркин А. С., Киселев А. С., Крашенинников С. В., Богданов А. А. Моделирование диаграммы деформирования вязкоупругого материала на основе структурной модели	6	60

	№ стр.
Леонтьева Ю. О. Сравнение прочностных и структурных свойств образцов из нержавеющей стали EOS PH1 аддитивного производства и из закаленной стали марки 30ХГСА традиционного изготовления . . .	7 63
Лепихин А. М., Морозов Е. М., Махутов Н. А., Лещенко В. В. Возможности оценки вероятностей разрушения и допустимых размеров дефектов элементов конструкций по критериям механики разрушения	3 41
Лупша В. А., Муравьев Н. Д., Байрак В. В., Марченко М. И., Доронин А. Н. Нагревательное приспособление для исследований вибропрочности конструкций при температурах, близких к 1300 °С	8 70
Маслов С. В. Применение натурной тензометрии для исследования напряженного состояния нового энергетического оборудования	12 64
Матвиенко Ю. Г. Двухпараметрический упругопластический критерий разрушения и скорректированная вязкость разрушения	8 59
Матвиенко Ю. Г., Махутов Н. А., Васильев И. Е., Чернов Д. В., Иванов В. И., Елизаров С. В. Оценка остаточной прочности композитных изделий на основе структурно-феноменологической концепции повреждений и акустико-эмиссионной диагностики	1, ч. 1 69
Матюнин В. М., Кудряков О. В., Варавка В. Н., Марченков А. Ю. Микромеханика малых деформаций в металлических сплавах при лазерном облучении	10 66
Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Волков П. В., Каримбеков М. А., Жгут Д. А., Петрова М. П., Веремеева Н. О. Преобразование кинетических диаграмм вдавливания сферического индентора в диаграммы растяжения для металлических конструкционных материалов	2 54
Махутов Н. А., Гаденин М. М., Чернявский О. Ф., Чернявский А. О. Механические свойства материалов в расчетах малоциклового деформирования конструкций	6 52
Махутов Н. А., Матвиенко Ю. Г., Резников Д. О. Вероятностный подход к описанию кинетики трещин и усталостного разрушения конструктивных элементов с учетом эффекта торможения трещин после перегрузок	5 42
Орешко Е. И., Яковлев Н. О., Ерасов В. С., Уткин Д. А. Исследование пластической деформации металла методом индентирования	2 64
Подживотов Н. Ю. Особенности оценки результатов экспериментальных данных при межлабораторных сличительных испытаниях на малоцикловую усталость	8 47
Половый А. О., Лисаченко Н. Г. Аппроксимация нелинейных диаграмм деформирования при сдвиге в плоскости листа однонаправленных и ортогонально-армированных полимерных композиционных материалов	4 48
Прохоров А. Е., Вшивков А. Н., Гачегова Е. А., Плехов О. А. Использование метода лазерной ударной проковки в целях увеличения усталостного ресурса металлических материалов	1, ч. 1 92
Самойлов С. П. Деформационные свойства никелевого сплава ХН55МВЦ в условиях одноосного сжатия и их математическое моделирование	5 51
Скородумов С. В., Неганов Д. А., Студёнов Е. П., Пошибаев П. В., Никитин Н. Ю. Статистический анализ результатов механических испытаний металла и труб магистральных трубопроводов	1, ч. 1 82
Стерлин А. Я., Щербань К. С., Борисов М. П. Метод повышения точности и безопасности пневматического нагружения фюзеляжей самолетов при усталостных испытаниях	2 71
Сыромятникова А. С., Голиков Н. И., Кычкин А. К., Старостин Н. П. Использование климатического холода в научных исследованиях	9 69
Татусь Н. А., Полилов А. Н., Власов Д. Д. Влияние отверстий на снижение прочности композитных образцов с различной укладкой волокон	4 58
Федоров А. А., Разумовский И. А., Матвиенко Ю. Г. Локальное индентирование как способ уменьшения скорости роста усталостной трещины	11 46
Федорова Е. Н., Суходоева Н. В., Москвичев В. В., Огорельцева Н. В., Климкин Ю. О. Методы определения характеристик адгезии в системах с теплозащитными покрытиями	12 51
Щербань К. С., Стерлин А. Я., Фамин К. Ю. Особенности проведения испытаний на усталость и живучесть натурных металлокомпозитных авиаконструкций	4 66

Технические заметки

Рожков Ю. Н., Аулов В. Ф. Методика испытаний на относительную износостойкость на основе мобильного устройства ВИМ ЛТДП	12 75
--	-------

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бахтадзе Н. Н., Бегинюк В. А., Елпашев Д. В., Захаров Э. А., Дончан Д. М., Салихов З. Г., Пятецкий В. Е. Интеллектуальная система поддержки принятия решений на основе распознавания видеопоследовательностей фурменных очагов доменной печи	1, ч. 1 98
Козлов П. А., Мохов А. С., Назаров Н. А., Сафин Ш. И., Толчеев В. О. Сравнительный анализ бинарных классификаторов на массиве научных публикаций	7 79

Муравьева В. С., Орлов А. И. Применение теории принятия решений при разработке сложных технических систем (обобщающая статья)	3	61
Рутковский А. Л., Салихов З. Г., Багаева М. Э., Бутов Х. А. Моделирование динамики процесса кальцинации глинозема во вращающихся печах барабанного типа	11	73
Скибицкий Н. В. Интервальные методы в задачах оптимального управления	5	71
Тырсин А. Н. Скалярная мера взаимосвязи между несколькими случайными векторами	3	73

ЮБИЛЕИ

К 70-летию А. Г. Дедова	4	76
К 85-летию Николая Андреевича Махутова	9	5
К 90-летию Юрия Александровича Золотова	9	76
К 95-летию Евгения Михайловича Морозова	12	80

ИНФОРМАЦИЯ

Milton M., Donnellan A. Metrology in the Digital Era: message from the BIPM and BIML Directors, World Metrology Day — 20 May 2022	4	78
Новая книга: Матвиенко Ю. Г. Двухпараметрическая механика разрушения	7	88
	11	80

