

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

2023. № 1

Том 89

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

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@imnet.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», 2023
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 22.01.2023
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

- Грачев С. А., Третьяков А. В., Амелин В. Г.** Оптимизация условий про-
боподготовки при определении общего содержания мышьяка в рыбе и море-
продуктах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротерми-
ческой атомизацией 5
- Близнюк У. А., Борщеговская П. Ю., Болотник Т. А., Ипатова В. С.,
Никитченко А. Д., Хмелевский О. Ю., Черняев А. П., Родин И. А.** Воздействие ускоренных электронов на летучие органические соединения
в мясе птицы и в рыбе 11
- Калинина А. А., Конопкина И. А., Вахнина О. В., Королева И. В.,
Жогова К. Б., Анникова С. А.** Выбор методик определения лития и бора
в литий-борном сплаве 20

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Березин Е. К., Корнев А. Б., Родюшкин В. М.** Исследование покрытий,
наносимых газопламенным напылением, методом ультразвуковой диаг-
ностики 28
- Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Попкова А. В., Коровин Е. Ю., Якуш-
ко Е. В., Бакиров М. Р.** Исследование радиопоглощения металл-углерод-
ных нанокмпоэитов (обзор) 35

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Панин С. В., Богданов А. А., Любутип П. С., Еремип А. В., Буэло-
вич Д. Г., Бяков А. В., Шилько И. С.** Оптический метод оценки дегра-
дации свойств полимерных композитов, армированных углеродными во-
локнами, при циклическом нагружении 46
- Бабаевский П. Г., Синицып А. Ю., Матюшевский Н. В., Попов А. Г.,
Мазур В. В., Свиридов А. Г.** Определение межслоевой трещиностойкости
прошитых тонколистовых эпоксидных углекомпоэитов методом рассло-
ения клином (расклинивания) 56
- Servetnik A. N.** A Walker-based mean strain correction models for low-cycle
fatigue life prediction 67

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Орлов А. И.** Обобщенная аддитивно-мультипликативная модель оценки
рисков на основе нечетких и интервальных исходных данных 74

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

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселона, Испания

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

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

ПЛОВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-
БЕШКО, проф. докт. хим. наук Е. Г. ВИНОКУРОВ, акад. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН
А. Г. ДЕДОВ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, докт. хим. наук
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

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, 2023

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 22.01.2023
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 ма-
териалов®" 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

- Grachev S. A., Tretyakov A. V., Amelin V. G.** Optimization of sample prepa-
ration conditions in the determination of total arsenic in fish and seafoods by
atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization 5
- Bliznyuk U. A., Borshchegovskaya P. Yu., Bolotnik T. A., Ipatova V. S.,
Nikitchenko A. D., Khmelevsky O. Yu., Chernyaev A. P., Rodin I. A.**
The impact of accelerated electrons on volatile organic compounds in poultry
and fish 11
- Kalinina A. A., Konopkina I. A., Vakhnina O. V., Koroleva I. V., Zhogo-
va K. B., Annikova S. A.** The choice of methods for lithium and boron deter-
mination in lithium-boron alloys 20

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Berezin E. K., Kornev A. B., Rodyushkin V. M.** Ultrasonic diagnostics in
the study of coatings applied by gas-flame spraying 28
- Muratov D. G., Kozhitov L. V., Popkova A. V., Korovin E. Yu., Yakush-
ko E. V., Bakirov M. R.** Study of the radar absorption of metal-carbon nano-
composites (review) 35

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Panin S. V., Bogdanov A. A., Lyubutin P. S., Eremin A. V., Buslo-
vich D. G., Byakov A. V., Shil'ko I. S.** Optical strain measurement technique
for estimating degradation of the properties of carbon fiber reinforced polymer
composites under cyclic loading 46
- Babayevsky P. G., Sinitsyn A. Yu., Matyushevsky N. V., Popov A. G.,
Mazur V. V., Sviridov A. G.** Determination of interlayer crack resistance of
stitched thin-sheet epoxy carbon composites using wedge delamination (wed-
ging) technique 56
- Servetnik A. N.** A Walker-based mean strain correction models for low-cycle
fatigue life prediction 67

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Orlov A. I.** Generalized additive-multiplicative risk estimation model based on
fuzzy and interval initial data 74

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/10.26896/1028-6861-2023-89-1-5-10>**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА
В РЫБЕ И МОРЕПРОДУКТАХ МЕТОДОМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ****© Сергей Алексеевич Грачев*, Алексей Викторович Третьяков,
Василий Григорьевич Амелин**

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5; *e-mail: grachev_s.a.1992@mail.ru

*Статья поступила 9 сентября 2022 г. Поступила после доработки 24 октября 2022 г.
Принята к публикации 27 октября 2022 г.*

Оптимизированы условия пробоподготовки и определения общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. При использовании стандартной пробоподготовки (ГОСТ Р 53100) не удается полностью разложить органическое соединение мышьяка — арсенобетайн, что приводит к заниженным результатам анализа. Предложена схема пробоподготовки для определения общего мышьяка, включающая добавление концентрированной серной кислоты для полного разложения органических форм мышьяка до неорганических. При атомизации пробы введен дополнительный этап сушки с плавным нагревом от 200 до 250 °С в целях полного удаления остатков серной кислоты из объема вводимой пробы. Правильность предлагаемой методики проверена с использованием метода ИСП-МС и при анализе стандартных образцов рыбы и морепродуктов.

Ключевые слова: общий мышьяк; рыба и морепродукты; атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ААС ЭТА).

**OPTIMIZATION OF SAMPLE PREPARATION CONDITIONS
IN THE DETERMINATION OF TOTAL ARSENIC IN FISH AND SEAFOODS
BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION****© Sergey A. Grachev*, Alexey V. Tretyakov, Vasily G. Amelin**

The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, 5, Zvenigorodskoye shosse, Moscow, 123022, Russia; *e-mail: grachev_s.a.1992@mail.ru

Received September 9, 2022. Revised October 24, 2022. Accepted October 27, 2022.

The conditions for sample preparation and determination of total arsenic in fish and seafoods by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization have been optimized. When using a standard sample preparation procedure (GOST R 53100), a complete decomposition of the organic arsenic compound, arsenobetaine, appeared impossible which leads to underestimated results. A novel sample preparation procedure for the determination of total arsenic, including the addition of concentrated sulfuric acid for complete decomposition of the organic forms of arsenic to inorganic ones is proposed. During the atomization of the sample, an additional stage of drying was introduced with smooth heating from 200 to 250 °C, which contributed to a complete removal of sulfuric acid residues from the injected sample volume. The correctness of the proposed methodology was verified using the ICP-MS method and in the analysis of reference samples of fish and seafoods.

Keywords: total arsenic; fish and seafoods; atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ETAAS).

Введение

Определение общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах довольно продолжительное время является предметом спора для аналитиков и контролирующих органов. Несмотря на имеющиеся нормы содержания мышьяка в различных пищевых продуктах, его определение именно в рыбе и морепродуктах вызывает максимальные сложности ввиду наличия большого количества органических форм мышьяка в этих объектах.

Мышьяк в морепродуктах находится преимущественно в виде следующих соединений: арсенаты AsO_4^{3-} ; арсениты AsO_3^{3-} ; монометиларсоновая кислота (ММА) $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$; диметиларсиновая кислота (ДМА) $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$; триметиларсиноксид (ТМАО) $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$; триметиларсоний-ион (ТМА) $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$; арсенохолин $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и арсенобетаин $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$. Помимо этого, присутствуют арсеносахара и арсенолипиды, включающие в себя глицеросульфаты, глицеросульфаты и глицерофосфаты диметиларсеноилрибозидов [1 – 3] и ряд минорных мышьяксодержащих тиосоединений [4]. Наиболее токсичными являются неорганические формы мышьяка. В зависимости от конкретного соединения LD_{50} для As (III) и As (V) находится в диапазоне 4 – 20 мг/кг [5]. Тетраметиларсоний-ион также проявляет значительную токсичность: $LD_{50} = 890$ мг/кг, что превышает данный показатель для ММА (1800 мг/кг) и ДМА (2600 мг/кг) [1, 5]. Была также показана канцерогенность ДМА для мышей [6]. Триметилированные соединения практически не проявляют токсичности, арсенохолин и ТМАО менее токсичны, чем As (III) в 200 и 300 раз соответственно. Токсичность некоторых органических форм мышьяка еще не до конца изучена и требует дополнительных исследований [7], и хотя показано, что арсенобетаин, вносящий основной вклад в содержание органических форм мышьяка в рыбе, безвреден для человека ($LD_{50} > 10\,000$ мг/кг) [1, 5, 8], наличие других потенциально токсичных арсеносодержащих органических соединений не позволяет оценивать токсичность продукта исключительно по содержанию неорганического мышьяка.

Традиционно для определения мышьяка в пищевых продуктах используют метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) [1, 9]. Пробоподготовку осуществляют с использованием микроволнового разложения в азотной кислоте или ее смеси с пероксидом водорода, но это не позволяет полностью разложить арсенобетаин: остаточный арсенобетаин покидает графитовую кювету на этапе озонирования до момента детектирования сиг-

нала, что приводит к заниженным результатам определения мышьяка по сравнению с полученными методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [9]. Метод ИСП-МС лишен данного недостатка ввиду чрезвычайно высокой температуры плазмы, что обеспечивает разложение остаточных органических соединений непосредственно в ходе анализа, однако высокая стоимость оборудования и расходных материалов к нему ограничивает применение этого метода во многих лабораториях.

В целях достижения полного разложения исследуемого образца применяли различные способы пробоподготовки. Ранее было показано, что использование более жестких условий, таких как микроволновое разложение в смеси кислот (азотной, серной и хлорной) или мокрое озонирование до суха в муфельной печи в хлорной кислоте, позволяет разложить арсенобетаин и получить достоверные результаты атомно-абсорбционного определения мышьяка с применением электротермической атомизации и генерации гидридов [10]. Использование хлорной кислоты в работе связано с высокими рисками, что ограничивает ее широкое применение. Авторы работ [11, 12] использовали для микроволнового разложения смесь азотной и серной кислот и показали, что данный способ также обеспечивает полное разложение арсенобетаина в образце. Однако в работе [11] для определения мышьяксодержащих компонентов применяли довольно сложный комбинированный метод — высокоэффективную жидкостную хроматографию с ультрафиолетовым разложением и атомно-флуоресцентной спектроскопией с генерацией гидридов (ВЭЖХ-(УФ)-ГГАФС), а используемая в работе [12] температурная программа приводила к неполному высушиванию введенной в графитовую кювету пробы и, как следствие, плохой воспроизводимости результатов анализа.

Цель данной работы — оптимизация условий пробоподготовки и анализа при определении общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом ААС ЭТА и сокращение влияния факторов, снижающих достоверность получаемых данных.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией и зеемановской коррекцией фона AA280Z (Varian, Австралия), лампу с полым катодом (193,7 нм) (Agilent, США), графитовые кюветы с пиролитическим покрытием (Varian, Австралия) и масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 (Agilent, США).

Пробоподготовку осуществляли при помощи систем микроволнового разложения Milestone Ultraceve и Milestone EthosUp (Milestone, Италия) с рабочей мощностью 1200 и 1900 Вт соответственно.

Применяли аналитические весы Discovery 214С первого класса точности с пределом взвешивания 0,1 мг (Ohaus Corporation, США), систему перегонки кислот SVT-1000 (Saville, США), одноканальные механические дозаторы переменного объема Proline Biohit 10 – 100 мкл, 100 – 1000 мкл, 1000 – 5000 мкл (Biohit, Финляндия), полипропиленовые пробирки емкостью 50 и 15 мл (Corning, США).

Реактивы. Использовали стандартные растворы мышьяка и золота (1 мг/мл), висмута, индия, лития, скандия, тербия и иттрия (по 10 мкг/мл) (Inorganic Ventures, США), а также палладиевый и магниевый матричные модификаторы с концентрацией нитрата палладия и нитрата магния 10 мг/мл (Merck, Германия), азотную кислоту 65 % Suprapur (Merck, Германия), серную кислоту хч (Химреактив, Россия). Рабочие стандартные растворы готовили последовательным разбавлением исходных деионизированной водой (не менее 18 МОм·см, ОСТ 11029.003–80). Для проверки правильности результатов определения мышьяка анализировали стандартные образцы состава тканей устрицы SRM 1566b (NIST, США), мышечной ткани рыб ERM-BB-422 (Sigma-Aldrich, США) и печени акулы DOLT-2 (NRCC, Канада).

Пробоподготовка. Образцы рыб и морепродуктов были разделаны, очищены от костей и гомогенизированы. Навески массой 0,400 – 0,500 г помещали в сосуды для разложения, добавляли 2,3 мл концентрированной азотной кислоты (способ I) или 1,5 мл концентрированной азотной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и 5,5 мл деионизированной воды (способ II). Сосуды закрывали и помещали в микроволновую

печь. Кислотную минерализацию проводили по следующей программе:

1-я стадия — 5 мин нагрев до 115 °С, удержание 2 мин;

2-я стадия — 10 мин нагрев до 200° С, удержание 10 мин;

3-я стадия — охлаждение до 50 °С.

Растворенную пробу переносили в полипропиленовую пробирку емкостью 50 мл, стенки сосуда для разложения дважды промывали деионизированной водой, перенося слив в пробирку. В пробы, приготовленные способом I, добавляли 100 мкл раствора внутреннего стандарта (висмут, индий, литий, скандий, тербий и иттрий по 10 мкг/мл) и 10 мкл раствора золота (1 мг/мл). Доводили объем растворов водой до 50 мл. Параллельно проводили минерализации холостой пробы.

Данные пробы, приготовленные способом I, использовали для оценки общего содержания мышьяка методами ИСП-МС [13] и ААС ЭТА [14], а приготовленные способом II — методом ЭТ ААС. Анализ методом ААС ЭТА проводили в следующих условиях (по сравнению с работой [14] были изменены условия сушки, пиролиза и атомизации):

Длина волны.	193,7 нм
Объем инъекции	20 мкл
Объем Mg-Pd модификатора	10 мкл
Скорость подачи аргона	0,3 л/мин
Коррекция фона	На основе эффекта Зеемана
Сушка 1, 110 °С.	Нагрев 2 с, удержание 20 с
Сушка 2, 200 – 250 °С	Нагрев 20 с
Пиролиз, 1200 °С	Нагрев 5 с, удержание 15 с
Атомизация, 2600 °С.	Нагрев 0,8 с, удержание 2 с
Очистка, 2800 °С	Нагрев 1 с, удержание 1 с

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты определения мышьяка, полученные с использованием трех разных методик: ИСП-МС [13], ААС ЭТА

Таблица 1. Результаты определения общего содержания мышьяка (мг/кг) в рыбе и морепродуктах

Table 1. The results of the total arsenic determination in fish and seafoods

Образец	ИСП-МС (n = 10; P = 0,95)	ААС ЭТА, способ I (n = 10; P = 0,95)	ААС ЭТА, способ II (n = 8; P = 0,95)
Зубатка	4,5 ± 0,1	3,5 ± 0,2 (–21,8 %)*	4,7 ± 0,2 (+5,3 %)
	8,9 ± 0,3	7,1 ± 0,4 (–20,6 %)	9,3 ± 0,6 (+4,3 %)
	46 ± 1	36 ± 2 (–22,2 %)	46 ± 2 (+0,4 %)
Палтус	3,60 ± 0,04	1,2 ± 0,1 (–65,2 %)	3,6 ± 0,2 (+1,4 %)
	112 ± 2	51 ± 3 (–54,5 %)	108 ± 3 (–3,8 %)
	229 ± 6	84 ± 6 (–63,3 %)	219 ± 8 (–4,8 %)
Краб	11,6 ± 0,1	10,1 ± 0,3 (–12,7 %)	12,0 ± 0,6 (+3,7 %)
Креветки	138 ± 2	89 ± 5 (–35,7 %)	139 ± 9 (+0,6 %)

* В скобках приведена разница содержаний, полученных данным методом и ИСП-МС.

[14] (способ I) и ААС ЭТА с модифицированной пробоподготовкой (способ II). Как видно из представленных данных, содержание мышьяка, полученное методом ААС ЭТА с традиционной пробоподготовкой, значительно ниже, чем при использовании ИСП-МС: разница в показаниях для представленных образцов составила от 12 до 65 %.

Данный эффект объясняется присутствием в образцах рыбы и морепродуктов органических форм мышьяка, а именно — арсенобетаина и их неполным разложением при использовании только азотной кислоты для минерализации такого рода проб (способ I). Таким образом, в исследуемом образце даже после проведения пробоподготовки присутствует смесь различных форм мышьяка. При использовании ЭТ ААС [14] органические компоненты удаляются из графитовой

кюветы еще на этапе озоления, что, вероятно, и приводит к занижению аналитического сигнала. Метод ИСП-МС лишен данного недостатка: за счет высокой температуры плазмы и отсутствия промежуточных стадий (по сравнению с ЭТ ААС) смесь полностью разлагается и ионизируется уже непосредственно в ходе анализа. Добавка серной кислоты на этапе пробоподготовки (способ II) способствует полному разложению органических форм мышьяка до неорганических [12], благодаря чему сокращаются потери аналита из графитовой кюветы на этапах, предшествующих атомизации.

Из-за того, что условия минерализации были изменены (добавлен компонент с более высокой температурой кипения), были внесены изменения в температурную программу для ААС ЭТА. Дополнительный этап сушки с плавным нагревом от 200 до 250 °С способствует полному удалению остатков серной кислоты из объема вводимой пробы. Отсутствие этого этапа приводит к ухудшению метрологических характеристик методики и сокращению количества рабочих циклов графитовой кюветы. Как видно из табл. 1, полученные результаты определения мышьяка при использовании модифицированной пробоподготовки гораздо лучше коррелируют с результатами, полученными методом ИСП-МС, по сравнению с традиционной пробоподготовкой.

Для оценки статистической значимости точности результатов анализа, полученных двумя различными методами (ИСП-МС и ААС ЭТА), использовали *t*-распределение [15]. Как следует из табл. 2, результаты анализа являются равноточными — *t*_{табл} не превышает *t*_{эксп}.

В табл. 3 представлены результаты анализа нескольких стандартных образцов, изготовленных из рыб и морепродуктов. Данные показыва-

Таблица 2. Результаты оценки точности результатов определения мышьяка в рыбе и морепродуктах методами ИСП-МС и ААС ЭТА (*t*_{табл} = 4,5)

Table 2. Evaluation of the accuracy of the results of arsenic determination in fish and seafoods using ICP-MS and ETA-AS (*t*_{table} = 4.5)

Образец	Найдено методом ИСП-МС/ААС ЭТА, мг/кг	Среднее взвешенное двух дисперсий	<i>t</i> _{эксп}
Зубатка	4,5/4,7	0,229	2,138
	8,9/9,3	0,661	1,229
	46/46	1,684	0,226
Палтус	3,6/3,6	0,177	0,647
	112/108	3,789	2,370
	229/218	12,54	1,844
Краб	11,6/12,0	0,557	1,623
Креветки	138/138	7,260	0,251

Таблица 3. Результаты определения общего содержания мышьяка в сертифицированных стандартных образцах

Table 3. The results of total arsenic determination in certified reference materials

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Найдено, мг/кг		
		ИСП-МС [13] (<i>n</i> = 6; <i>P</i> = 0,95)	ААС ЭТА [14] (<i>n</i> = 4; <i>P</i> = 0,95)	ААС ЭТА (способ II) (<i>n</i> = 8; <i>P</i> = 0,95)
Oyster tissue NIST® SRM® 1566b	7,7 ± 0,7	7,8 ± 0,1	5 ± 1	7,9 ± 0,3
Fish muscle NIST® ERM® ERMBB422	12,7 ± 0,7	—	—	13,3 ± 0,6
NRCC® Dogfish Liver DOLT-2	16 ± 1	—	—	15,9 ± 0,8

Таблица 4. Метрологические характеристики представленной методики

Table 4. The metrological characteristics of the developed technique

Предел обнаружения, мкг/л		Предел определения, мкг/л	
1,3		3,9	
Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости, %	Предел воспроизводимости, %	Границы абсолютной погрешности, %
От 0,4	20	25	30

ют высокую степень корреляции результатов, полученных с использованием модифицированной пробоподготовки, с аттестованными значениями содержания мышьяка.

В табл. 4 представлены метрологические характеристики данной методики. Пределы обнаружения и определения рассчитаны в соответствии с рекомендациями [16] (коэффициент чувствительности определен по стандартному отклонению для холостой пробы). Пределы повторяемости, воспроизводимости и границы абсолютной погрешности определены в соответствии со стандартом [17].

Заключение

Разработана методика определения общего содержания мышьяка в рыбе и морепродуктах методом ААС ЭТА. Добавление серной кислоты при микроволновом разложении пробы и введение этапа сушки с плавным нагревом от 200 до 250 °С в температурную программу анализа приводят к полному разложению органических форм мышьяка, удалению остатков серной кислоты из вводимой пробы и получению более точных результатов анализа по сравнению с существующими способами. Пределы обнаружения и определения составили 1,3 и 3,9 мкг/л соответственно. Пределы повторяемости, воспроизводимости и границы абсолютной погрешности для определяемых содержаний мышьяка составили 20, 25 и 30 % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muñoz O., Vélez D., Montoro R. Optimization of the solubilization, extraction and determination of inorganic arsenic [As (III) + As (V)] in seafood products by acid digestion, solvent extraction and hydride generation atomic absorption spectrometry / *Analyst*. 1999. Vol. 124. P. 601 – 607. DOI: 10.1039/A809426H
2. Hussain M. M., Wang J., Bibi I., et al. Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: The significance of algae / *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 403. 124027. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124027
3. Chavez-Capilla T. The need to unravel arsenolipid transformations in humans / *DNA Cell Biol.* 202. Vol. 41. N 1. P. 64 – 70. DOI: 10.1089/dna.2021.0476
4. Sun Y., Liu G., Cai Y. Thiolated arsenicals in arsenic metabolism: Occurrence, formation, and biological implications / *J. Environ. Sci.* 2016. Vol. 49. P. 59 – 73. DOI: 10.1016/j.jes.2016.08.016
5. Kapp R. W. Arsenic: Properties and Determination / *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. P. 249 – 255. DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00042-8
6. Yamamoto S., Konishi Y., Murai T., et al. Enhancing effects of an organic arsenic compound, dimethylarsinic acid (cacodylic acid), in a multi-organ carcinogenesis bioassay / *Appl. Organomet. Chem.* 1994. Vol. 8. P. 197 – 199. DOI: 10.1002/aoc.590080307
7. Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B

8. Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
9. Zmozinski A. V., Llorente-Mirandes T., Damin I. C. F., et al. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry — A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood / *Talanta*. 2014. Vol. 134. P. 234 – 241. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.009
10. Narukawa T., Kuroiwa T., Inagaki K., et al. Decomposition of organoarsenic compounds for total arsenic determination in marine organisms by the hydride generation technique / *Appl. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 19. N 2. P. 239 – 245. DOI: 10.1002/aoc.693
11. Šlejkovec Z., van Elteren J. T., Woroniecka U. D. Underestimation of the total arsenic concentration by hydride generation techniques as a consequence of the incomplete mineralization of arsenobetaine in acid digestion procedures / *Anal. Chim. Acta*. 2001. Vol. 443. P. 277 – 282. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01223-5
12. Curros-Gontad B., Barciela-Alonso M. C., Buján-Villar M. D., et al. Study of a microwave digestion method for total arsenic determination in marine mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry: application to samples from the Ria de Arousa / *Eur. Food Res. Technol.* 2008. Vol. 27. N 4. P. 1165 – 1172. DOI: 10.1007/s00217-008-0832-z
13. ГОСТ 34141–2017. Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Стандартинформ, 2018. — 12 с.
14. ГОСТ Р 53101–2008. Средства лекарственные для животных, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии. — М.: Стандартинформ, 2010. — 8 с.
15. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа: уч. пособие для вузов. — Л.: Химия, 1984. — 168 с.
16. ОФС.1.1.0012.15. Валидация аналитических методик. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII, Т. I. С. 222 – 234.
17. ГОСТ Р 50.2.060–2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. — М.: Стандартинформ, 2009. — 12 с.

REFERENCES

1. Muñoz O., Vélez D., Montoro R. Optimization of the solubilization, extraction and determination of inorganic arsenic [As (III) + As (V)] in seafood products by acid digestion, solvent extraction and hydride generation atomic absorption spectrometry / *Analyst*. 1999. Vol. 124. P. 601 – 607. DOI: 10.1039/A809426H
2. Hussain M. M., Wang J., Bibi I., et al. Arsenic speciation and biotransformation pathways in the aquatic ecosystem: The significance of algae / *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 403. 124027. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124027
3. Chavez-Capilla T. The need to unravel arsenolipid transformations in humans / *DNA Cell Biol.* 202. Vol. 41. N 1. P. 64 – 70. DOI: 10.1089/dna.2021.0476
4. Sun Y., Liu G., Cai Y. Thiolated arsenicals in arsenic metabolism: Occurrence, formation, and biological implications / *J. Environ. Sci.* 2016. Vol. 49. P. 59 – 73. DOI: 10.1016/j.jes.2016.08.016
5. Kapp R. W. Arsenic: Properties and Determination / *Encyclopedia of Food and Health*. 2016. P. 249 – 255. DOI: 10.1016/b978-0-12-384947-2.00042-8
6. Yamamoto S., Konishi Y., Murai T., et al. Enhancing effects of an organic arsenic compound, dimethylarsinic acid (cacodylic acid), in a multi-organ carcinogenesis bioassay / *Appl. Organomet. Chem.* 1994. Vol. 8. P. 197 – 199. DOI: 10.1002/aoc.590080307

- met. Chem. 1994. Vol. 8. P. 197 – 199.
DOI: 10.1002/aoc.590080307
7. **Taylor A., Catchpole A., Day M. P., et al.** Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. N 3. P. 426 – 454. DOI: 10.1039/D0JA90005B
 8. **Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al.** Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67.
DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.056
 9. **Zmozinski A. V., Llorente-Mirandes T., Damin I. C. F., et al.** Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry — A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and sea-food / *Talanta.* 2014. Vol. 134. P. 234 – 241.
DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.009
 10. **Narukawa T., Kuroiwa T., Inagaki K., et al.** Decomposition of organoarsenic compounds for total arsenic determination in marine organisms by the hydride generation technique / *Appl. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 19. N 2. P. 239 – 245.
DOI: 10.1002/aoc.693
 11. **Šlejkovec Z., van Elteren J. T., Woroniecka U. D.** Underestimation of the total arsenic concentration by hydride generation techniques as a consequence of the incomplete mineralization of arsenobetaine in acid digestion procedures / *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 443. P. 277 – 282.
DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01223-5
 12. **Curros-Gontad B., Barciela-Alonso M. C., Buján-Villar M. D., et al.** Study of a microwave digestion method for total arsenic determination in marine mussels by electrothermal atomic absorption spectrometry: application to samples from the Ría de Arousa / *Eur. Food Res. Technol.* 2008. Vol. 227. N 4. P. 1165 – 1172. DOI: 10.1007/s00217-008-0832-z
 13. GOST 34141–2017. Food products, feed, food raw. Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead by the method of inductively coupled plasma-mass spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2018. — 12 p. [in Russian].
 14. GOST R 53101–2008. Medical remedies for veterinary use, feed and feed additives. Detection of mass fraction of arsenic by atomic absorption spectrometric method. — Moscow: Standartinform, 2010. — 8 p. [in Russian].
 15. **Charykov A. K.** Mathematical processing of chemical analysis results. — St. Petersburg: Khimiya, 1984. — 168 p. [in Russian].
 16. OFS.1.1.0012. 15. Validation of analytical methods. Russia State Pharmacopoeia XIII. Vol. I. P. 222 – 234 [in Russian].
 17. GOST R 50.2.060–2008. Implementation of standardized methods for quantitative chemical analysis in the laboratory. — Moscow: Standartinform, 2009. — 12 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-11-19>

ВОЗДЕЙСТВИЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ЛЕТУЧИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В МЯСЕ ПТИЦЫ И В РЫБЕ

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

¹ Физический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

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

³ Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: igorrodin@yandex.ru

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

*Статья поступила 21 октября 2022 г. Поступила после доработки 21 октября 2022 г.
Принята к публикации 24 ноября 2022 г.*

Потребность в развитии безопасных методов обработки пищевой продукции в целях повышения ее качества и продления сроков хранения влечет новые научные исследования, направленные на повышение эффективности радиационной обработки продуктов питания. В продуктах с высоким содержанием жира и воды, таких, как охлажденная мясная и рыбная продукция, под действием ионизирующего излучения происходит перекисное окисление липидов, приводящее к образованию в продукте летучих органических соединений, которые ответственны за специфический запах и вкус продукции. Метод газовой хромато-масс-спектрометрии позволяет идентифицировать химические изменения, происходящие в продукте после воздействия радиации. Экспериментальные данные о содержании летучих органических соединений в образцах охлажденного мяса индейки и семги после облучения ускоренными электронами с энергией 1 МэВ в диапазоне доз от 0,25 до 2 кГр показали, что зависимости концентраций спиртов, альдегидов и кетонов от дозы облучения в различных видах охлажденной продукции демонстрируют как общие, так и различные тенденции. Предложенная математическая модель описывает зависимости концентраций спиртов, альдегидов и кетонов в образцах мясной и рыбной продукции от дозы в диапазоне от 0,25 до 2 кГр и построена с учетом одновременного протекания двух конкурирующих процессов: распада соединений за счет их окисления и накопления за счет окисления других соединений после воздействия ионизирующего излучения.

Ключевые слова: радиационная обработка продуктов питания; семга; индейка; ускоритель электронов; парофазный анализ; газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС); летучие органические соединения; математическая модель.

THE IMPACT OF ACCELERATED ELECTRONS ON VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN POULTRY AND FISH

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

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1-2, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.

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

³ Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia;
*e-mail: igorrodin@yandex.ru

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

Received October 21, 2022. Revised October 21, 2022. Accepted November 24, 2022.

The necessity of developing safe methods of processing food products which improve the quality and extend their shelf life entails further scientific research aimed at increasing the efficiency of radiation pro-

cessing of food products. Ionizing radiation causes lipid peroxidation in the items with a high fat and water content, such as chilled meat and fish products, which leads to formation of organic volatile compounds that render the food the specific flavor and smell. Gas chromatography-mass spectrometry is a technique that provides identification of chemical changes that actually occur in the product after irradiation. Experimental data on the content of organic volatile compounds in chilled turkey and salmon meat samples exposed to irradiation with 1 MeV accelerated electrons in the dose range from 0.25 to 2 kGy revealed both common and different trends in the behavior of dose dependences of alcohol, aldehyde and ketone contents in various types of chilled products. A proposed mathematical model based on the possibility of simultaneous occurrence of two competing processes, i.e., the decomposition of compounds due to their oxidation and the accumulation of compounds due to oxidation of other compounds after exposure to ionizing radiation match a dose dependent character of experimental data.

Keywords: radiation processing of food; salmon; turkey; electron accelerator; headspace analysis; gas chromatography mass spectrometry (GC-MS); volatile organic compounds; mathematical model.

Введение

Ежегодно в России растет потребность в качественной и безопасной с точки зрения содержания токсичных веществ и микробиологического загрязнения мясной и рыбной продукции, а также в мясе птицы. Из-за нарушения логистических цепочек и несоблюдения санитарно-эпидемиологических норм на всех этапах производства возможно существенное снижение качества и безопасности продукции. В связи с этим актуальным является развитие радиационных технологий для их применения в области пищевой и сельскохозяйственной продукции как альтернативы химическим и термическим методам обработки продуктов питания [1 – 3].

Радиационная обработка продуктов питания позволяет не только решить задачу снижения микробной загрязненности, но и обеспечивает продление сроков годности продукции как с использованием экологических антиоксидантов [4 – 6], так и без них [7, 8]. Многочисленными исследованиями подтверждена высокая эффективность использования радиационной обработки в отношении отдельных категорий продукции, таких, как сухие специи, крупы, чай и травы, различные виды порошков, фрукты, корнеплоды и т.д. [9 – 12]. Для охлажденного мяса и рыбы данный метод обработки представляет собой сложную технологическую задачу из-за необходимости соблюдения равномерности распределения дозы свыше 80 % по объему обрабатываемой продукции [13, 14]. Несоблюдение однородности обработки может повлечь с одной стороны недооблучение отдельных частей продукта и, как следствие, недостаточное подавление микробиологической обсемененности продукции, а с другой стороны — переоблучение отдельных частей продукции, что может вызвать существенные изменения ее химических свойств с негативными изменениями внешнего вида, цвета и запаха продукта [15].

При воздействии ионизирующего излучения на основные компоненты охлажденных мясных и рыбных продуктов, содержащих воду, одними из

наиболее чувствительных являются липиды, в состав которых входят жирные кислоты [16, 17]. Образованные при радиоллизе воды гидроксильные радикалы вызывают процессы окисления насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, которые в результате радикальных реакций распадаются на летучие соединения (рис. 1).

Широко применяемым способом оценки химических изменений пищевой продукции является метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Вследствие высокой чувствительности метод ГХ-МС позволяет идентифицировать в продукте широкий диапазон органических соединений: жирных кислот, летучих веществ, белков, аминокислот, углеводов и др. [18]. Выявление закономерностей изменения содержания различных органических соединений в продуктах в зависимости от дозы облучения способствует пониманию физико-химических процессов, протекающих в пищевой продукции после воздействия ионизирующего излучения, и помогает определить оптимальные дозовые диапазоны для радиационной обработки различных категорий мясной и рыбной продукции.

Группа исследователей физического и химического факультетов МГУ имени М. В. Ломоносова в содружестве с НИИЯФ МГУ имени Д. В. Скобелыцина проводит исследования по влиянию различных физических параметров излучения на изменение микробиологических и физико-химических свойств охлажденной мясной и рыбной продукции, что может способствовать выработке уточняющих рекомендаций по радиационной обработке отдельных категорий продукции [19 – 23].

Цель данной работы — выявление зависимостей концентраций летучих органических соединений в мясе индейки и семги от дозы облучения при воздействии пучком ускоренных электронов с энергией 1 МэВ.

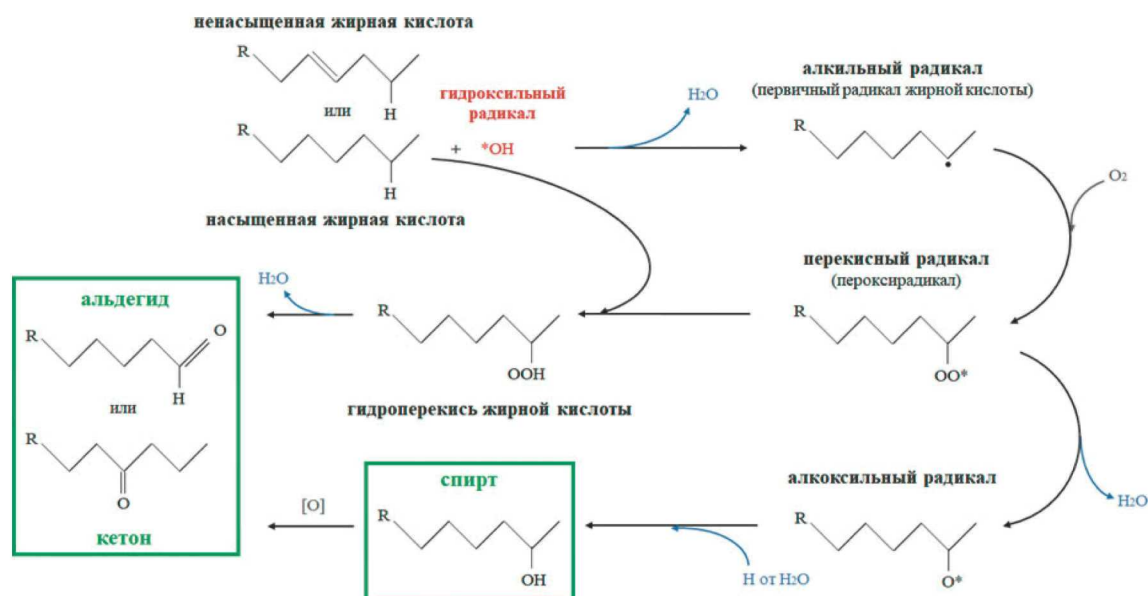


Рис. 1. Условная схема радиационно-индуцированного распада насыщенных и ненасыщенных жирных кислот на летучие органические соединения

Fig. 1. Conditional scheme of radiation-induced decomposition of saturated and unsaturated fatty acids into volatile organic compounds

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны филе охлажденной индейки и семги, которые хранились в холодильной камере при температуре 4 °C не более двух дней с момента забоя.

Для обеспечения однородного облучения образцы продукции массой $0,5 \pm 0,1$ г и толщиной не более 3 мм помещали в пластиковые микроцентрифужные пробирки Эппендорфа (АО «РЗП», Россия) объемом 2 мл. Было подготовлено по 60 пробирок с образцами индейки и семги, для каждого образца проводили три параллельных определения.

Одностороннее облучение образцов осуществляли с использованием ускорителя электронов непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001 (производитель — НИИЯФ МГУ совместно с АО НПП «Торий», Россия) с максимальной энергией электронов 1 МэВ при температуре окружающей среды 20 °C. Образцы выкладывали на дюралюминиевую пластину по 8 штук в соответствии со схемой облучения, приведенной в работе [24]. Дозу, поглощенную образцами, оценивали посредством компьютерного моделирования с использованием инструментария GEANT 4 [24] (ЦЕРН, Швейцария) с учетом заряда, поглощенного дюралюминиевой пластиной. Погрешность определения заряда, который измеряли с помощью АЦП (ООО «Производственное объединение ОВЕН», Россия), не превышала 2 %. Средний ток пучка составлял 0,1 мкА. Таким образом, образцы были облучены в дозах 0,25, 0,5, 1 и

2 кГр при мощности дозы, создаваемой пучком электронов, $5,9 \pm 1,2$ Гр/с.

Для количественной оценки содержания летучих органических соединений в образцах мясной и рыбной продукции использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония), снабженный автоматическим устройством ввода паровой фазы HT200H Headspace Autosampler в соответствии с методикой, описанной в работе [21].

Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием Microsoft Excel (США), Origin (Origin Lab Corporation, США) и MATLAB (MathWork Inc, США).

Обсуждение результатов

В облученных и контрольных образцах продукции были идентифицированы летучие соединения трех основных групп: спирты (1), альдегиды (2) и кетоны (3). Их концентрации в образцах продукции, облученных в различных дозах, представлены на рис. 2.

В исследуемых образцах мяса птицы и рыбы обнаружены как общие для двух типов продукции соединения, такие, как спирт изопропанол, альдегиды (гексаль, пенталь) и кетоны (ацетон, 2,3-бутандион), так и соединения, идентифицированные только в конкретном типе продукции: в индейке — спирты (гексанол-1, 2,3-бутандиол, 2-этилгексанол), кетоны (3-гидроксибутанон-2, 6-метилпентанон-3); в семге — спирты (пентанол-1, пентен-1-ол-3), альдегиды (гепта-

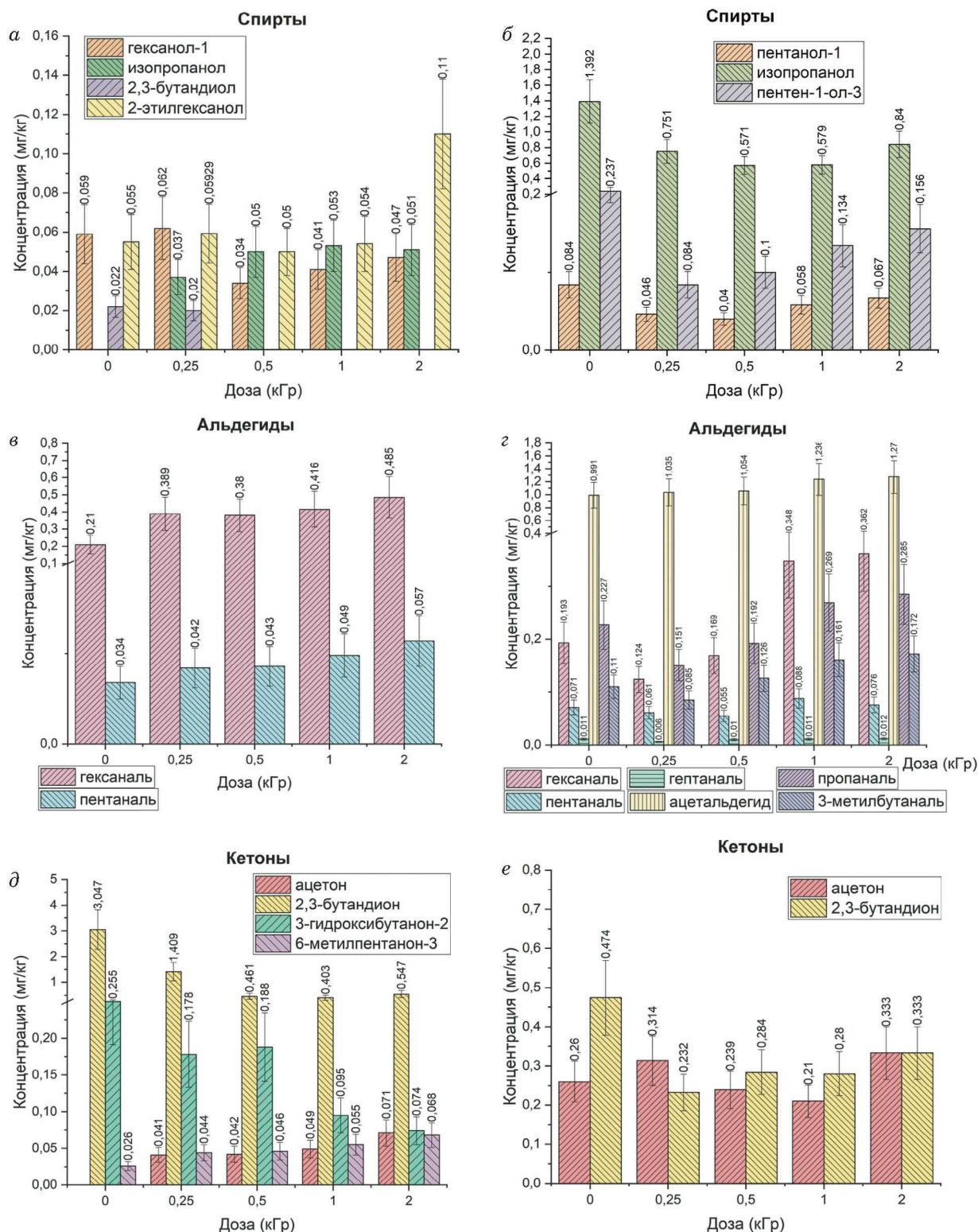


Рис. 2. Гистограммы содержания соединений в образцах индейки (а, в, д) и семги (б, г, е), облученных в различных дозах

Fig. 2. Histograms of the compound content in the samples of turkey (а, с, е) and salmon (b, d, f) irradiated in different doses

наль, ацетальдегид, пропаналь, 3-метилбутаналь) (см. рис. 2).

Выявлена общая тенденция зависимости содержания всех спиртов (пентанол-1, пентен-1-ол-3,

изопропанол) в мясе семги от поглощенной дозы: снижение концентраций более чем в 2 раза при облучении в дозах 0,25 и 0,5 кГр по сравнению с контрольными значениями, а затем плавное

увеличение концентраций с дальнейшим ростом дозы до 2 кГр. При этом можно отметить, что все концентрации спиртов в облученных образцах оказались ниже контрольных значений. В свою очередь, зависимости содержания спиртов (гексанол-1, изопропанол, 2,3-бутандиол, 2-этилгексанол) от дозы облучения в мясе индейки носили различный характер: так, с увеличением дозы концентрация изопропанола нелинейно возрастала, при этом в контрольных образцах данное соединение обнаружено не было. Концентрации других спиртов при облучении в дозе 0,25 кГр имели значения, близкие к контрольным, при дальнейшем увеличении дозы 2,3-бутандиол обнаружен не был, а концентрация гексанола-1 и 2-этилгексанола сначала снижалась, а потом возрастала с увеличением дозы облучения. Можно отметить, что при облучении в дозе 2 кГр концентрация 2-этилгексанола в образцах индейки превысила контрольное значение в 2 раза, в то время как концентрации изопропанола и гексанола-1 не превышали контрольных значений в пределах погрешности измерений.

Концентрации идентифицированных в мясе индейки альдегидов гексанола и пентанола нелинейно возрастали с увеличением дозы облучения, а их максимальные концентрации при обработке в дозе 2 кГр превысили контрольные значения в 2,3 и 1,7 раза соответственно. В мясе семги было обнаружено большее количество альдегидов, вероятно, по причине ее более высокой жирности по сравнению с мясом индейки и более разнообразного жирно-кислотного состава [25 – 30]. При облучении в дозе 0,25 кГр концентрации пропанола, пентанола, гексанола и 3-метилбутанола снижались, а потом нелинейно возрастали с увеличением дозы облучения. Содержание ацетальдегида в образцах семги более чем в 10 раз превышало содержание других идентифицированных альдегидов, при этом его концентрация медленно нарастала от 0,99 до 1,27 мг/кг с увеличением дозы облучения, что характерно для продукции, прошедшей радиационную обработку [31].

Концентрация кетона 2,3-бутандиона нелинейно снижалась с увеличением дозы облучения как для образцов индейки, так и семги. Для ацетона, также обнаруженного в образцах обоих типов, характер зависимостей содержания от поглощенной дозы был различным: в мясе рыбы происходило увеличение концентрации ацетона в 1,5 раза при облучении в дозе 0,25 кГр по сравнению с контрольными показателями, далее снижение концентрации в образцах, облученных в дозе 0,5 кГр, а затем рост содержания данного кетона при дальнейшем увеличении дозы до 2 кГр. В образцах мяса птицы наблюдалось нарастание концентрации ацетона с увеличением дозы облу-

чения при его отсутствии в контрольных образцах. Концентрация остальных идентифицированных кетонов в индейке либо нелинейно возрастала с увеличением дозы облучения (3-гидроксипентанон-2), либо нелинейно уменьшалась (6-метилпентанон-3).

Исходя из поведения идентифицированных соединений и проведенного ранее эксперимента по облучению стандартных образцов органических соединений (спирты гексанол, пентанол; альдегид пентаналь; кетон пентанон) в физиологическом растворе [20] установлено, что во всех исследуемых образцах рыбной и мясной продукции происходят два конкурирующих процесса: распад данных химических соединений и их образование за счет распада других соединений. Исходя из экспериментальных данных, функция, описывающая зависимость изменения концентрации данного соединения в образце продукта от дозы, поглощенной образцом, может быть представлена в следующем виде:

$$C(D) = a \exp(-k_{\text{расп}} D) + b[1 - \exp(-k_{\text{накоп}} D)] + fD, \quad (1)$$

где D (Гр) — доза, поглощенная образцами; a (мг/кг) — начальная концентрация соединения; $k_{\text{расп}}$ (Гр⁻¹) — параметр, характеризующий скорость распада летучего соединения после облучения; b (мг/кг) — параметр, характеризующий максимальную концентрацию летучего соединения в образце вследствие разложения других летучих соединений; $k_{\text{накоп}}$ (Гр⁻¹) — параметр, характеризующий скорость накопления летучего соединения за счет распада других соединений после облучения; f (мг/(л · Гр)) — параметр, характеризующий скорость образования летучего соединения при распаде других видов соединений после облучения.

На основании данных эксперимента по облучению образцов индейки и семги были выделены четыре возможных варианта поведения зависимостей концентраций соединений от дозы облучения. На рис. 3 представлены характерные функции изменения концентраций химического соединения (зеленая кривая) как суммы двух процессов: распад исходного соединения (синяя кривая) и накопление данного соединения за счет распада других соединений (красная кривая) с увеличением дозы облучения.

В первом случае (см. рис. 3, а) скорость образования химического соединения $k_{\text{накоп}}$ превышает скорость его распада $k_{\text{расп}}$ (в данном случае — в два раза) при этом параметры, описывающие концентрацию исходного соединения a и концентрацию соединений, из которых образуется исходное b , также различаются в два раза. Такая зависимость наблюдалась для большинства соединений мяса индейки, таких, как изопропанол,

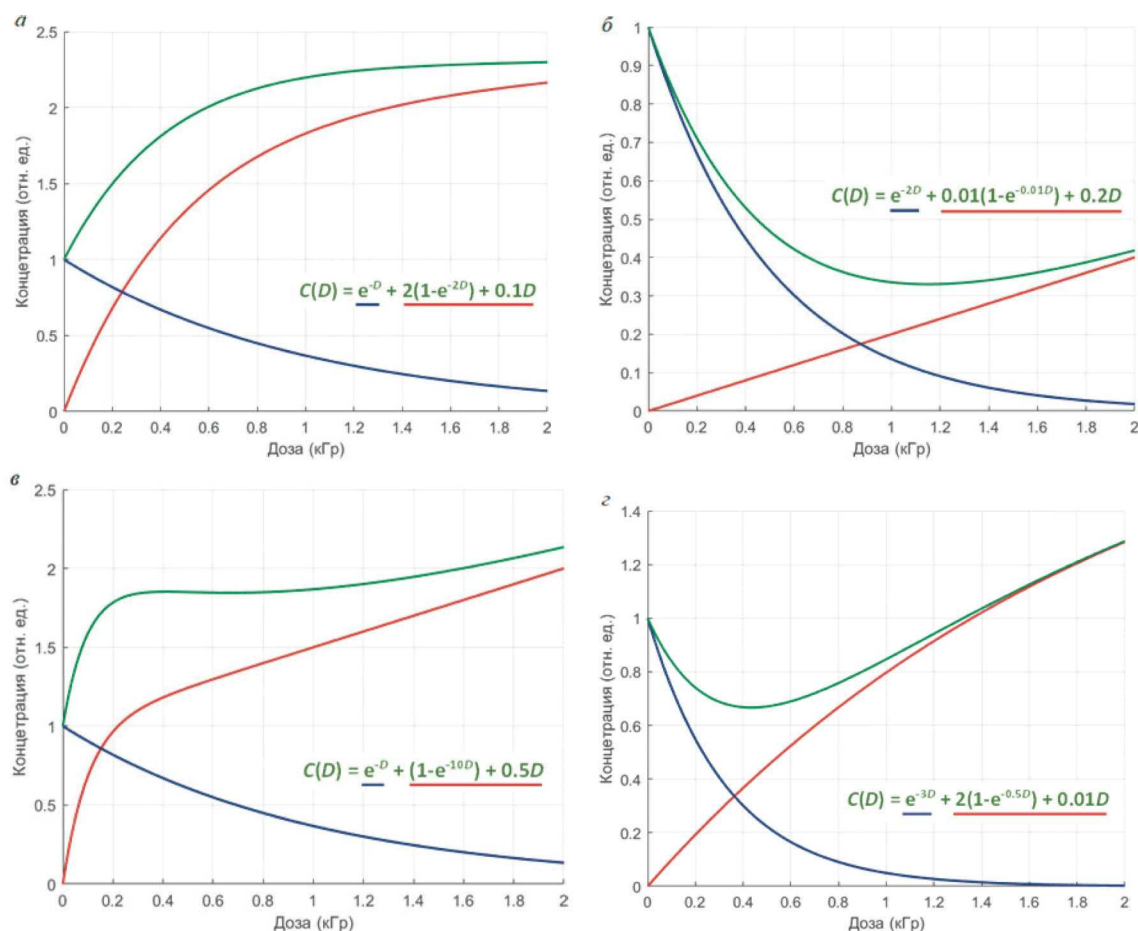


Рис. 3. Модельные зависимости концентраций летучих соединений в образцах продукта как суммы экспериментальных зависимостей концентраций соединений в физиологическом растворе от дозы облучения, рассчитанных по формуле (1)

Fig. 3. Model dependences of the concentrations of volatile compounds in the samples, as the sum of the experimental dependences of the concentrations of compounds in physiological saline on the radiation dose calculated by formula (1)

гексаналь, пентаналь, 6-метилпентанон-3, ацетон.

На рис. 3, б при низких дозах облучения преобладает распад исходного вещества, причем значения коэффициентов $k_{\text{расп}}$ и b отличаются от $k_{\text{накоп}}$ и a более чем на порядок величины, а при увеличении дозы постепенно начинает оказывать влияние процесс образования молекул данного соединения за счет окисления других соединений, отражающийся в параметре f , выходя на насыщение. При этом концентрация соединения при воздействии всех доз облучения не превышает контрольный показатель. Подобная зависимость наблюдалась для всех спиртов (пентанол-1, пентен-1-ол-3, изопропанол), идентифицированных в мясе семги, а также для кетона 2,3-бутандиона в продукции обоих видов.

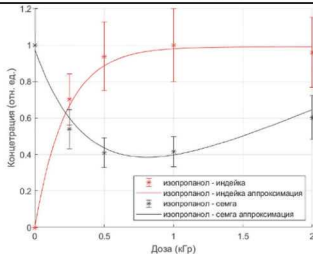
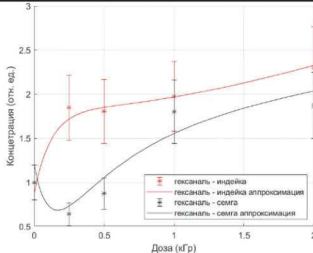
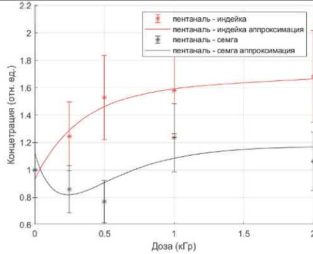
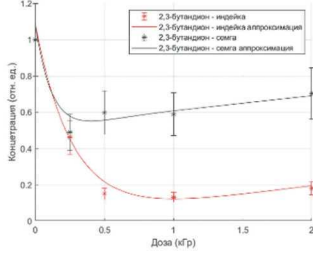
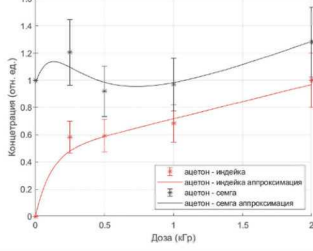
В третьем и четвертом вариантах (см. рис. 3, в, г) при малых дозах облучения процесс накопления соединения $k_{\text{накоп}}$ за счет распада других соединений происходит быстрее (см. рис. 3, в) или медленнее (см. рис. 3, г), чем распад

данного соединения $k_{\text{расп}}$, а при дальнейшем увеличении дозы наблюдается быстрый рост концентрации соединения, превышающей контрольные показатели за счет параметра f в третьем случае (см. рис. 3, в) и за счет коэффициента b (см. рис. 3, г). Зависимость концентрации спирта 2-этилгексанола от дозы облучения в индейке была аналогична третьему варианту, при этом для большинства альдегидов в мясе семги — гексанала, пропанала, гептанала, 3-метилбутанала — наблюдались зависимости, соответствующие четвертому варианту.

В таблице представлены коэффициенты функции (1) для общих идентифицированных соединений в мясе индейки и семги (спирт изопропанол, альдегиды гексаналь и пентаналь, кетоны ацетон и 2,3-бутандион), а также соответствующие коэффициенты корреляции R .

Как видно из таблицы, рассчитанные функции хорошо описывают экспериментальные данные с коэффициентом корреляции 0,96 и выше, что говорит о применимости предложенной моде-

Параметры функции (1), описывающей экспериментальные данные
Parameters of the function (1) describing the experimental data

Аналитические зависимости, рассчитанные по формуле (1)		a , мг/кг	$K_{\text{расп}}$, Гр ⁻¹	b , мг/кг	$k_{\text{накоп}}$, Гр ⁻¹	f , мг/(л · Гр)	R
Изопропанол		Индейка					
		$3,01 \pm 0,06$	$0,77 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,4$	$(6,9 \pm 0,4) \times 10^{-9}$	0,99
		Семга					
		$1,36 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,1$	$(2,22 \pm 0,01) \times 10^{-14}$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-14}$	$0,45 \pm 0,02$	0,99
Гексаналь		Индейка					
		$0,184 \pm 0,004$	$0,7 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,01$	$8,2 \pm 0,5$	$0,121 \pm 0,002$	0,99
		Семга					
		$0,24 \pm 0,01$	$10,6 \pm 0,9$	$0,41 \pm 0,08$	$1,3 \pm 0,2$	$(4,1 \pm 0,3) \times 10^{-14}$	0,96
Пентаналь		Индейка					
		$0,032 \pm 0,001$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-14}$	$0,022 \pm 0,001$	$3,1 \pm 0,1$	$0,002 \pm 0,001$	0,99
		Семга					
		$0,080 \pm 0,003$	$5,8 \pm 0,6$	$0,08 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,4$	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-14}$	0,96
2,3-Бутандион		Индейка					
		$3,31 \pm 0,03$	$3,7 \pm 0,1$	$(2,22 \pm 0,06) \times 10^{-14}$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-14}$	$0,29 \pm 0,02$	0,99
		Семга					
		$0,51 \pm 0,01$	$7,2 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,01$	$5,1 \pm 0,7$	$0,038 \pm 0,003$	0,97
Ацетон		Индейка					
		0	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-14}$	$0,033 \pm 0,001$	$8,9 \pm 0,6$	$0,018 \pm 0,001$	0,99
		Семга					
		$0,25 \pm 0,01$	$2,7 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,01$	$9,9 \pm 0,8$	$0,09 \pm 0,01$	0,98

ли для описания процессов накопления органических соединений в продуктах после воздействия ионизирующего излучения. При этом видно, что зависимости содержания определенного соединения от дозы облучения в разных образцах продукции могут как различаться, так и иметь сходный характер. Это может быть связано как с различными начальными концентрациями летучих соединений в образцах мясной и рыбной продукции, так и с различным составом и концен- трацией насыщенных и ненасыщенных жирных кислот и других соединений, которые могут участвовать в образовании летучих веществ [25 – 30]. Известно, что средняя концентрация жира в семге, выращенной на специальной ферме, составляет 6,0 г на 100 г мышечной ткани, а для рыбы, выросшей в диких условиях, — 17,9 г [25]. При этом продукция данного типа отличается богатым жирно-кислотным составом, включающим порядка 30 различных видов насыщенных и не-

насыщенных жирных кислот [25 – 27]. Состав жирных кислот в мясе грудки индейки также достаточно разнообразен в зависимости от чувствительности измеряющих приборов [28], однако содержание жирных кислот и жира в целом меньше по сравнению с семгой и лежит в диапазоне от 0,7 г до 5,5 г на 100 г продукта [29, 30, 32].

Заключение

В ходе проведенных исследований методом ГХ-МС были идентифицированы и определены летучие органические соединения (спирты, альдегиды и кетоны) в охлажденном филе индейки и семги при различных дозах облучения продукции ускоренными электронами с максимальной энергией 1 МэВ.

Все летучие соединения в исследуемых образцах показали нелинейные зависимости концентраций от дозы облучения, при этом для всех альдегидов в мясе индейки и большинства альдегидов в мясе семги наблюдалась общая тенденция — нелинейное увеличение их концентраций с ростом дозы облучения. В свою очередь, для соединений, идентифицированных как в мясе птицы, так и в рыбе — спирта изопропанола, альдегидов гексанола и гептанола, кетона ацетона — зависимости концентраций от дозы облучения носили различный характер, что может быть связано с различным жирно-кислотным составом образцов мяса птицы и рыбы, а также с различными начальными концентрациями органических соединений в образцах мясной и рыбной продукции.

На основе анализа экспериментальных данных по содержанию спиртов, альдегидов и кетонов в образцах продукции, облученной в различных дозах, была предложена математическая модель, основанная на предположении об одновременном протекании двух конкурирующих процессов: радиационно-индуцированного распада определяемых соединений и их накопления за счет распада других органических молекул. Была показана применимость и адекватность модели для одних и тех же соединений, обнаруженных в обоих видах продукции.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела электромагнитных процессов и взаимодействия атомных ядер НИИЯФ МГУ им. Д. В. Скобелевца В. И. Шведуну и Д. С. Юрову за возможность проведения облучений на ускорителе УЭЛР-1-25-Т-001.

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

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. IAEA-TECDOC — 2008. Development of Electron Beam and X-Ray Applications for Food Irradiation. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2022. — 372 p.
2. State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction. FAO, 2019. <http://www.fao.org/3/ca6030en/ca6030en.pdf> (accessed October 20, 2022).
3. IAEA-TECDOC — 1786. Radiation Technology for Cleaner Products and Processes: Proceedings of the Technical Meeting on Deployment of Clean (Green) Radiation Technology for Environmental Remediation. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2016. — 246 p.
4. Leyva-Porras C., Román Aguirre M., Cruz-Alcantar P., et al. Application of Antioxidants as an Alternative Improving of Shelf Life in Foods / Polysaccharides. 2021. Vol. 2. P 594 – 607. DOI: 10.3390/polysaccharides2030036
5. Amit S. K., Uddin M. M., Rahman R., et al. A review on mechanisms and commercial aspects of food preservation and processing / Agric. Food Secur. 2017. Vol. 6. Article 51. DOI: 10.1186/s40066-017-0130-8
6. Formanek Z., Lynch A., Galvin K., et al. Combined effect of irradiation and the use of natural antioxidants on the shelf-life stability of overwrapped minced beef / Meat Sci. 2003. Vol. 63. P 433 – 440. DOI: 10.1016/S0309-1740(02)00063-3
7. IAEA-TECDOC — 1337. Radiation Processing for Safe, Shelf-Stable and Ready-to-Eat Food: Proceedings of a final Research Co-ordination Meeting held in Montreal, Canada, 10 – 14 July 2000. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2003. — 264 p.
8. Jayathilaka K., Sultana K., Pandey M. C. Radiation Processing: An Emerging Preservation Technique for Meat and Meat Products / Def. Life Sci. J. 2017. Vol. 2. N 2. P 133 – 141. DOI: 10.14429/dlsj.2.11368
9. Schottroff F., Lasarus T., Stupak M., et al. Decontamination of herbs and spices by gamma irradiation and low-energy electron beam treatments and influence on product characteristics upon storage / J. Radiat. Res. Appl. Sci. 2021. Vol. 14. N 1. P 380 – 395. DOI: 10.1080/16878507.2021.1981112
10. Zaman S., Alam M. K., Mortuza M. F., Bari M. L. Effectiveness of irradiation treatment in eliminating *E. coli* O157:H7 and *Salmonella* in dried organic herb samples intended for use in blended tea / J. Food Nutr. Sci. 2015. Vol. 3. N 1-2. P 165 – 170. DOI: 10.11648/j.jfns.s.2015030102.42
11. Arvanitoyannis I. S., Stratakis A. Ch., Tsarouhas P. Irradiation Applications in Vegetables and Fruits: A Review / Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2009. Vol. 49. N 5. P 427 – 462. DOI: 10.1080/10408390802067936
12. Bliznyuk U., Chulikova N., Ipatova V., Malyuga A. Effect of ionizing radiation with 1 MeV on phenology of potatoes inhabited by fungi *rhizoctonia solani* kuhn / E3S Web of Conferences. 2021. Vol. 285. 02001. DOI: 10.1051/e3sconf/202128502001
13. Bliznyuk U. A., Studenikin F. R., Borshchegovskaya P. Yu., et al. Characteristics of dose distributions of electron beams used in the radiation processing of food products / Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2021. Vol. 85. N 10. P 1097 – 1101. DOI: 10.3103/S1068273821100087
14. Qin H., Yang G., Kuang S., et al. Concept development of X-ray mass thickness detection for irradiated items upon electron beam irradiation processing / Radiat. Phys. Chem. 2018. Vol. 143. P 8 – 13. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.09.012
15. Arapcheska M., Spasevska H., Ginovska M. Effect of irradiation on food safety and quality / Curr. Trends Natur. Sci. 2020. Vol. 9. N 18. P 100 – 106. DOI: 10.47068/ctns.2020.v9i18.014
16. Li C., He L., Jin G. Effect of different irradiation dose treatment on the lipid oxidation, instrumental color and volatiles of fresh pork and their changes during storage / Meat Sci. 2017. Vol. 128. P 68 – 76. DOI: 10.1016/j.meatsci.2017.02.009
17. Brewer M. S. Irradiation effects on meat flavor: A review / Meat Sci. 2009. Vol. 81. N 1. P 1 – 14. DOI: 10.1016/j.meatsci.2008.07.011

18. **D'Oca M. C., Bartolotta A., Cammilleri M. C., et al.** The gas chromatography/mass spectrometry can be used for dose estimation in irradiated pork / *Radiat. Phys. Chem.* 2009. Vol. 78. N 7 – 8. P. 687 – 689. DOI: 10.1016/J.RADPHYS.2009.03.057
19. **Bliznyuk U., Avdyukhina V., Borshchegovskaya P., et al.** Effect of electron and X-ray irradiation on microbiological and chemical parameters of chilled turkey / *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12. P. 750. DOI: 10.1038/s41598-021-04733-3
20. **Bliznyuk U., Borshchegovskaya P., Bolotnik T., et al.** Research into Gas Chromatography — Mass Spectrometry (GC-MS) for Ensuring the Effect of 1 MeV-Accelerated Electrons on Volatile Organic Compounds in Turkey Meat / *Separations*. 2022. Vol. 9. N 8. 227. DOI: 10.3390/separations9080227
21. **Bliznyuk U. A., Avdyukhina V. M., Borshchegovskaya P. Yu., et al.** Determination of chemical and microbiological characteristics of meat products treated by radiation / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 5 – 13. [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-5-13
22. **Chernyaev A. P., Avdyukhina V. M., Bliznyuk U. A., et al.** Study of the effectiveness of treating trout with electron beam and X-ray radiation / *Bul. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2020. Vol. 84. N 4. P. 385 – 390. DOI: 10.3103/S106287382004005X
23. **Chernyaev A. P., Bliznyuk U. A., Borshchegovskaya P. Y., et al.** Using Low-Energy Electrons for the Radiation Treatment of Chilled Trout / *Phys. Part. Nuclei Lett.* 2020. Vol. 17. P. 611 – 614. DOI: 10.1134/S1547477120040160
24. **Bliznyuk U. A., Borshchegovskaya P. Yu., Chernyaev A. P., et al.** Computer simulation to determine food irradiation dose levels / *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 365. P. 012002. DOI: 10.1088/1755-1315/365/1/012002
25. **Jensen I.-J., Eilertsen K.-E., Otnæs C. H. A., et al.** An Update on the Content of Fatty Acids, Dioxins, PCBs and Heavy Metals in Farmed, Escaped and Wild Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) in Norway / *Foods*. 2020. Vol. 9. N 12. 1901. DOI: 10.3390/foods9121901
26. **Nechev J. T., Edvinsen G. K., Eilertsen K.-E.** Fatty Acid Composition of the Lipids from Atlantic Salmon-Comparison of Two Extraction Methods without Halogenated Solvents / *Foods*. 2021. Vol. 10. N. 1. 73. DOI: 10.3390/foods10010073
27. **Pyz-Łukasik R., Chałabis-Mazurek A., Gondek M.** Basic and functional nutrients in the muscles of fish: a review / *Int. J. Food Prop.* 2020. Vol. 23. N 1. P. 1941 – 1950. DOI: 10.1080/10942912.2020.1828457
28. **Boisteanu P., Ciobanu M., Lazar R.** Researches Regarding the Fatty Acids Content in Turkey Meat / *Bull. UASVM Anim. Sci. Biotechnol.* 2014. Vol. 71. N 2. P. 134 – 137. DOI: 10.15835/buasvmcn-asb:10816
29. **Oblakova M., Ribarski S., Oblakov N., Hristakieva P.** Chemical composition and quality of turkey-broiler meat from crosses of layer light (LL) and meat heavy (MN) turkey / *Trakia J. Sci.* 2016. N 2. P. 142 – 147. DOI: 10.15547/tjs.2016.02.004
30. **Stadnik J., Czech A., Ognik K.** Effect of soybean or linseed oil with RRR-d- α -tocopherol or dl- α -tocopherol acetate on quality characteristics and fatty acid profile of turkey meat / *Ann. Anim. Sci.* 2018. Vol. 18. N 4. P. 991 – 1005. DOI: 10.2478/aoas-2018-0035
31. **Fan X., Thayer D. W.** Formation of Malonaldehyde, Formaldehyde, and Acetaldehyde in Apple Juice Induced by Ionizing Radiation / *J. Food Sci.* 2002. Vol. 67. N 7. P. 2523 – 2528. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb08770.x
32. **Rymer C., Givens D. I.** n – 3 Fatty Acid Enrichment of Edible Tissue of Poultry: A Review / *Lipids*. 2005. Vol. 40. N 2. P. 121 – 130. DOI: 10.1007/s11745-005-1366-4

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-20-27>

ВЫБОР МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ И БОРА В ЛИТИЙ-БОРНОМ СПЛАВЕ

© Анна Алексеевна Калинина*, Ирина Андреевна Конопкина,
Ольга Викторовна Вахнина, Ирина Викторовна Королева,
Кира Борисовна Жогова, Светлана Александровна Анникова

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), Россия, 607190, Нижегородская область, г. Саров, пр. Мира, д. 37;

*e-mail: otd4@expd.vniief.ru

*Статья поступила 11 сентября 2022 г. Поступила после доработки 3 ноября 2022 г.
Принята к публикации 24 ноября 2022 г.*

В химических источниках тока в качестве анодного материала для батарей с соевым расплавом используют литий-борный сплав с высоким содержанием лития (до 70 %). В данной статье представлен комплекс разработанных методик определения свободного лития, общего лития и общего бора в литий-борном сплаве, содержащем не более 70 % лития и не менее 26 % бора. Найдены оптимальные условия проведения пробоподготовки литий-борного сплава и экстракции из него свободного лития. Разработанные методики предназначены для экстракционно-титриметрического определения свободного лития в диапазоне содержаний от 20 до 50 % с относительной суммарной погрешностью не более 1,1 %, определения общего лития методом атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне от 59,0 до 96,0 % с относительной суммарной погрешностью не более 2,7 % и общего бора методами потенциометрического титрования в диапазоне содержаний от 5 до 40 % с относительной суммарной погрешностью не более 1,3 % и атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне от 4,9 до 50,7 % с относительной суммарной погрешностью не более 4,9 %. Представлены результаты анализа производственных проб литий-борного сплава на содержание свободного лития, общего лития и общего бора. Показано, что применение двух методик для определения общего бора в литий-борном сплаве позволяет получить результаты, имеющие сходимость в рамках погрешности измерений. Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут быть использованы для входного контроля и сопровождения технологического процесса производства литий-борного сплава и изделий из него.

Ключевые слова: литий-борный сплав; свободный литий; определение общего лития; определение общего бора; экстракционно-титриметрический метод; потенциометрия; атомно-эмиссионная спектроскопия с атомизацией в пламени (ПАЭС); атомно-абсорбционная спектроскопия с атомизацией в пламени (ПААС).

THE CHOICE OF METHODS FOR LITHIUM AND BORON DETERMINATION IN LITHIUM-BORON ALLOYS

© Anna A. Kalinina*, Irina A. Konopkina, Ol'ga V. Vakhnina,
Irina V. Koroleva, Kira B. Zhogova, Svetlana A. Annikova

FSUE "RFNC VNIIEF", 37, Mira prosp., Sarov, Nizhni Novgorod obl., 607190, Russia; *e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Received September 11, 2022. Revised November 3, 2022. Accepted November 24, 2022.

A lithium-boron alloy (LBA) with a high lithium content (up to 70%) is used as an anode material for molten salt batteries in chemical sources of current. We present a complex of developed techniques for determining mass fractions of free lithium, total lithium, and total boron in lithium-boron alloys containing lithium mass fractions no more than 70%, boron mass fractions — no less than 26%. Optimal conditions for preparation of LBA samples and subsequent free lithium extraction from them are determined. The developed techniques are intended for i) extraction-titrimetric determination of free lithium in a content range of 20 – 50% (the relative total error no more than 1.1%); ii) determination of the total lithium content using flame atomic emission spectrometry in a content range of 59.0 – 96.0% (the relative overall error no more than 2.7%); iii) determination of the total boron content by two methods, i.e., potentiometric titration within a content range of 5 – 40% (the relative total error no more than 1.3%) and flame atomic absorption spectrometry within a content range of 4.9 – 50.7% (the relative total error no more than 4.9%). The results of analysis of full-scale LBA samples for the content of free lithium, total lithium and

total boron are presented. It is shown that the application of two techniques for the determination of total boron content in lithium-boron alloys makes it possible to get the convergent results within the limits of measurement errors. The developed techniques are certified by the metrological service of the enterprise and can be used for the incoming and process control of the LBA production.

Keywords: lithium-boron alloy; free lithium; determination of total lithium; determination of total boron; extraction-titrimetric method; potentiometric method; flame atomic emission spectrometry (FAES); flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

Введение

Химические источники тока (ХИТ) используют в различных отраслях техники. Существует множество вариантов ХИТ, которые широко применяются для энергоснабжения переносной и стационарной аппаратуры, а также различных бытовых устройств. Развитие ряда направлений современной техники (электроники, ракетостроения, космических исследований и др.) привело к росту объема производства ХИТ и, как следствие, к необходимости повышения их основных показателей и постоянному контролю качества.

В качестве анодного материала для изготовления ХИТ часто применяют металлический литий благодаря большому отрицательному потенциалу в ряду напряжений металлов и малому атомному весу. Эти характеристики позволяют создать источники тока с анодным материалом на основе лития с очень высокой удельной энергией [1, 2]. Однако при разработке энергоемкого ХИТ необходимо учитывать, что вследствие низкой температуры плавления чистого лития ($+180,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) накладывается ограничение на его использование в качестве анодного материала для батарей с солевым расплавом (расплавленными электролитами). Эту проблему решают, используя сплавы с высокой температурой плавления, которые позволяют предотвратить растекание свободного лития при температуре выше $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, в частности, литий-борный сплав. Существуют технологии получения материала с высоким (до 70 %) содержанием лития, что позволяет максимально повысить энергоемкость ХИТ. Одним из способов получения литий-борного сплава является растворение бора в расплавленном литии при медленном повышении температуры до отверждения при $\sim 680\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3]. При этом образуется несколько фаз, одна из которых — свободный литий, количество которого является основным показателем качества сплава. Определение в составе литий-борного сплава свободного лития, общего лития и общего бора является актуальной задачей для контроля процесса производства сплава или изделий из него. В литературе описано много способов определения лития и бора в различных материалах [4–16]. Среди инструментальных методов определения бора широко применяют атомно-абсорбционную спектрометрию с атомизацией в пламени (ПААС) [15]. Метод

ПААС является селективным и позволяет определить бор в широком диапазоне концентраций с минимальными затратами времени на подготовительные операции. Однако по точности метод ПААС уступает другому не менее распространенному методу — потенциометрическому титрованию, для которого, кроме того, не требуется дорогостоящего оборудования.

Поскольку соединения лития чрезвычайно востребованы в промышленности и народном хозяйстве, для контроля его содержания в различных объектах применяют множество методов — от классических методов анализа до современных физико-химических [12]. Гравиметрические, титриметрические и фотометрические методы характеризуются невысокой селективностью, значительной продолжительностью и трудоемкостью анализа. Альтернативой указанным методам при определении Li в литий-борном сплаве может служить атомно-эмиссионная спектрометрия с атомизацией в пламени (ПАЭС) благодаря удобству, скорости, селективности и относительно малому влиянию матричных помех [15].

Несмотря на большой выбор методов определения содержания общего лития в литературе можно найти лишь некоторые сведения о способах определения свободного лития. Существующие публикации посвящены определению свободного лития в литий-борном сплаве титриметрическим методом, а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии, с использованием которой и было подтверждено присутствие металлического Li в сплавах, обогащенных литием [11, 12]. Указанные методы достаточно трудоемки в реализации и характеризуются высокой продолжительностью анализа. Альтернативным способом определения свободного лития в литий-борном сплаве может стать экстракционно-титриметрический метод, отличающийся высокой точностью анализа [11].

Таким образом, цель настоящей работы — адаптация известных подходов для определения в литий-борном сплаве общего содержания бора методами ПААС и потенциометрического титрования, общего содержания лития — методом ПАЭС, свободного лития — экстракционно-титриметрическим методом и разработка соответствующих методик.

Экспериментальная часть

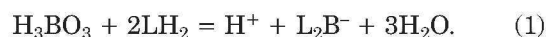
В работе использовали литий-борный сплав, изготавливаемый на предприятии ООО «НПП «ЛИБОР» (г. Верхний Уфалей Челябинской области). Пробы хранили в боксе в атмосфере аргона с содержанием влаги не выше $0,04 \text{ г/м}^3$. Образцы представляли собой ленты различной толщины, покрытые налетом серого или асфальтового цвета. Налет на ленте образуется в связи с высокой реакционной способностью литий-борного сплава, поскольку он легко гидролизует и быстро тускнеет вследствие образования оксида и нитрида лития.

Пробоподготовка. Перед отбором проб в боксе проводили зачистку образцов со всех сторон до металлического блеска с помощью скальпеля на пластине из нержавеющей стали. Очищенную пробу массой $\sim 0,30 \text{ г}$ взвешивали на весах неавтоматического действия специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 с допускаемой погрешностью взвешивания при эксплуатации $\pm 0,0001 \text{ г}$ в интервале до 50 г включительно (обозначение по реестру средств измерений — № 26554-04).

Для определения общего лития и общего бора пробу литий-борного сплава предварительно растворяли. Для этого навеску пробы помещали в кварцевую колбу, которую соединяли с обратным холодильником, и по каплям приливали 4 см^3 дистиллированной воды, при этом стенки колбы охлаждали. По окончании бурной реакции растворения прибавляли по каплям 4 см^3 концентрированной азотной кислоты. По окончании выделения густых бело-желтых паров прибавляли 1 см^3 дистиллированной воды, перемешивали покачиванием и ставили колбу с холодильником на электрическую плитку. Раствор в колбе нагревали до кипения и кипятили в течение 30 мин , не допуская бурного кипения. После раствор охлаждали до температуры $\sim 40^\circ \text{C}$ и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , обмывая стенки колбы и холодильник горячей водой. После охлаждения мерной колбы с раствором до комнатной температуры объем раствора доводили до метки водой и тщательно перемешивали.

Определение общего содержания бора методом потенциометрического титрования. В результате приведенной пробоподготовки в растворе пробы образуется борная кислота. Прямое титрование борной кислоты щелочью неприменимо, так как H_3BO_3 в водных растворах слабо диссоциирована ($K_{\text{дисс}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$) и точка эквивалентности находится при pH 11. В этой области pH трудно найти индикатор, который дает четкий переход окраски [13]. На практике в количественном химическом анализе используют

способность борной кислоты в присутствии полиолов (LH_2), например, маннита, образовывать стабильный анионный комплекс по реакции



Реакция борной кислоты с маннитом в растворах протекает количественно с образованием достаточно сильной маннитоборной кислоты, которую титруют щелочью [14]. На этом основан метод алкалиметрического титрования, используемый в данной работе для определения бора в виде маннитоборной кислоты. Для индикации точки эквивалентности использовали pH-метриюномер «Экотест-120» (ТУ 4215-004-41541647) с пределом допускаемой абсолютной погрешности измерительного преобразователя не выше $\pm 0,2 \text{ мВ}$ при значении измеряемых потенциалов до $\pm 4000 \text{ мВ}$ (обозначение по реестру средств измерений — № 17659-03).

Градуировку иономера проводили с использованием буферных растворов, для получения которых использовали стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов СТ-12 pH 2 разряда по ГОСТ 8. 135 (обозначение по реестру средств измерений — № 43928-10):

pH 9,18 — натрий тетраборат 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (СТ-12-5);

pH 6,86 — калий дигидрофосфат KH_2PO_4 , натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 (СТ-12-4);

pH 1,65 — калий тетраоксалат 2-водный $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (СТ-12-1).

Для установления точной концентрации раствора титранта — гидроксида натрия — использовали вещество известного состава (ВИС) — раствор бора с концентрацией ионов В $9967 \pm 52 \text{ мкг/см}^3$ в растворе NH_4OH с объемной долей 1,5 % (Inorganic Ventures, США, Lot Number — M2-B661778, Starting Material — Recrystallized Boric Acid, 100,0000 %).

Для титрования аликвоту раствора пробы объемом 10 см^3 , отобранную пипеткой, помещали в стакан вместимостью 150 см^3 , прибавляли цилиндром 60 см^3 воды, погружали электроды ЭСЛ-43-07 и ЭВЛ-1М3.1. Доводили pH раствора до значения 6,90, добавляя 20 %-ный раствор гидроксида натрия, затем — 10 %-ный и 0,1 М раствор NaOH, фиксируя показания pH-метра. Затем в стакан добавляли 4 г маннита и титровали маннитоборную кислоту из бюретки 0,1 М раствором гидроксида натрия до значения pH 6,90. Добавляли еще порцию маннита массой 4 г и в случае снижения pH продолжали титрование раствора до значения pH 6,90. Фиксировали объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование. По полученному значению

рассчитывали общее содержание бора (%) в навеске пробы литий-борного сплава по формуле

$$X = \frac{100TV}{10m \cdot 1000} \cdot 100, \quad (2)$$

где T — концентрация раствора гидроксида натрия по бору, мг/см³; V — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование аликвоты пробы, см³; 100 — объем раствора пробы, см³; 10 — объем аликвоты раствора пробы, см³; m — масса навески пробы, г; 1000 — коэффициент перевода массы навески из г в мг.

Определение общего содержания бора методом ПАЭС. Для атомизации бора использовали сильно обогащенное пламя ацетилен — закись азота [15, 16]. Скорость потока ацетилена составляла 8,6 дм³/мин, N₂O — 11 дм³/мин, длина щели горелки — 50 мм.

Для определения общего бора в сплаве использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-7000 (Shimadzu, Япония) (обозначение по реестру средств измерений — № 19381-09) с лампой с полым катодом из бора (Heraeus, Англия) в качестве селективного источника излучения ($\lambda = 249,8$ нм).

Рабочие растворы проб литий-борного сплава для анализа готовили путем разбавления исходного раствора в два раза.

Градуировку спектрофотометра для определения 4,9 – 50,7 % бора проводили с использованием серии растворов сравнения с концентрацией бора 200, 600, 1000 мкг/см³, что соответствует ~0,100 – 0,500 единиц абсорбции. Растворы сравнения готовили путем разбавления водного раствора ионов бора с концентрацией 9967 ± 52 мкг/см³ с введением растворов аммиака, карбоната лития, концентрированной азотной кислоты и бидистиллированной воды. Аппроксимацию градуировочной зависимости поглощения (Y_i) от концентрации (C_i) и расчет содержания бора осуществляли с помощью программного обеспечения спектрофотометра по квадратичной зависимости вида

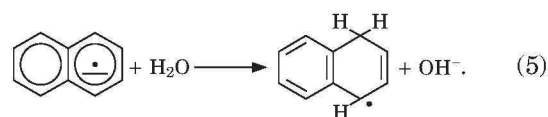
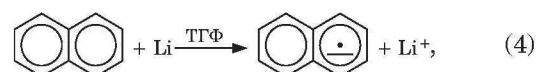
$$Y_i = a_i C_i^2 + b_i, C_i + c_i, \quad (3)$$

где a_i , b_i и c_i — коэффициенты, рассчитанные методом регрессионного анализа.

Общее содержание бора в литий-борном сплаве вычисляли как среднее арифметическое трех результатов параллельных определений.

Определение свободного лития экстракционно-титриметрическим методом. Щелочные металлы взаимодействуют с ненасыщенными ароматическими соединениями в полярных эфирных растворителях и образуют ароматические анион-радикалы, которые участвуют в хи-

мической реакции путем передачи электрона реакционноспособному партнеру с дальнейшей регенерацией нейтрального ароматического углеводорода [11]. В качестве ненасыщенного ароматического соединения был выбран нафталин, а эфирного растворителя — тетрагидрофуран (ТГФ) [11]. Экстракцию свободного лития из литий-борного сплава проводили осушенным нафталином (Acros Organics) с содержанием основного вещества не менее 98 %, растворенным в безводном тетрагидрофуране (Merck) с содержанием основного вещества не менее 99,9 %. Для этого помещали навеску сплава в колбу Кн-1 (ГОСТ 25336) с раствором нафталина, плотно закрывали колбу пробкой и ставили на перемешивающее устройство ПЭ-6300, установив частоту колебаний платформы 40 мин⁻¹. Пробу перемешивали в течение 5 ч, а затем оставляли на ночь. За это время вследствие прохождения реакции образуется анион-радикал изумрудно-зеленого цвета:

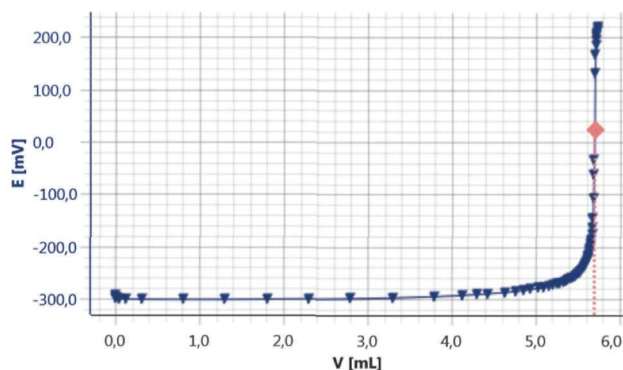


Образование окрашенного анион-радикала является одновременно и качественной реакцией на присутствие в исследуемом образце свободного лития. Это связано с тем, что фазы типа «борид лития» ($\text{Li}_x\text{-B}_y$) не взаимодействуют с нафталином, о чем свидетельствуют данные, приведенные в статье [7].

Для отделения продукта реакции (4) от связанного с бором лития применяли метод декантации. Для этого окрашенный в зеленый цвет раствор переносили в делительную воронку таким образом, чтобы нерастворившаяся часть литий-борного сплава осталась в колбе. Колбу с раствором обмывали 10 см³ ТГФ, который также переносили в делительную воронку.

Для проверки полноты экстракции лития из литий-борного сплава твердый остаток ($\text{Li}_x\text{-B}_y$) после экстракции снова помещали в свежий раствор нафталина в ТГФ и проводили дополнительную экстракцию. Массовая доля свободного лития после дополнительной экстракции составила не более ~0,072 %.

После декантации в делительную воронку добавляли 100 см³ дистиллированной воды и перемешивали. В результате протекает гидролиз окрашенного анион-радикала по реакции (5), и органическая фаза обесцвечивается. При этом количество образовавшегося гидроксида лития эквивалентно содержанию свободного лития.



Кривая титрования при определении свободного лития в литий-борном сплаве

Titration curve at determining free lithium in lithium-boron alloy

После расслаивания фаз водную фазу переносили в колбу для титрования, не допуская попадания в нее органической фазы, затем в делительную воронку добавляли еще 10 см³ дистиллированной воды, перемешивали и после расслаивания переносили водную фазу в ту же колбу для титрования. Выделившийся в результате гидролиза гидроксид лития титровали раствором соляной кислоты с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Титрование проводили с использованием автоматического титратора серии Titration Excellence T50 (Mettler-Toledo) утвержденного типа (обозначение по реестру средств измерений — № 33902-07) и комбинированного стеклянного pH-электрода Plug & Play DGI 115-SC для титрования в водной среде. Типичная кривая титрования при определении свободного лития в литий-борном сплаве представлена на рисунке.

Содержание свободного лития в литий-борном сплаве (%) вычисляли по формуле

$$X_1 = \frac{100T_1V_1}{10m \cdot 1000} \cdot 100, \quad (6)$$

где V_1 — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; T_1 — концентрация раствора соляной кислоты по литию, мг/см³; 1000 — коэффициент пересчета массы из г в мг.

Определение общего содержания лития методом ПАЭС. Метод ПАЭС позволяет определять литий с очень высокими чувствительностью и селективностью [16] по резонансной атомной линии 670,8 нм.

Для атомизации лития применяли пламя ацетилен-воздух и горелку с длиной щели 97 мм. Скорость потока ацетилена составляла 2,2 дм³/мин, воздуха — 15 дм³/мин.

Для определения общего содержания лития в диапазоне от 59,0 до 96,0 % использовали спек-

трофотометр AA-7000 (Shimadzu, Япония). Перед анализом раствор пробы разбавляли в 5000 раз бидистиллированной водой. В качестве ионизационного буфера в раствор пробы вводили раствор хлорида цезия с концентрацией 2 мг/см³. Градуировку спектрофотометра проводили с использованием серии растворов сравнения с концентрацией лития 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 мкг/см³, что соответствует ~0,100–0,600 единиц интенсивности (I). Для приготовления растворов сравнения использовали следующие реактивы: ВИС водного раствора, содержащего ионы лития с концентрацией $1,00 \pm 0,01$ мг/см³ (материал ГСО 7780–2000 — раствор хлорида лития в 0,1 М соляной кислоте), ВИС водного раствора, содержащего ионы бора с концентрацией $10,037 \pm 0,054$ мг/см³ (Inorganic Ventures, USA; matrix 1,5 % (v/v) NH₄OH). Растворы сравнения готовили путем разбавления раствора, содержащего ионы лития, с введением раствора, содержащего ионы бора, учитывая теоретическое соотношение Li и B в растворе пробы.

Аппроксимацию градуировочной зависимости и расчет концентрации лития осуществляли по квадратичной зависимости вида (3).

Обсуждение результатов

Для оценки случайной составляющей погрешности определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом потенциометрического титрования проводили двадцать параллельных определений. Систематическую составляющую рассчитывали в соответствии с РМГ 61–2010 [17], учитывая погрешность взвешивания, погрешность приготовления растворов и отбора аликвоты пробы, погрешность, приписанную ВИС, погрешность бюретки и случайную погрешность определения концентрации раствора гидроксида натрия по бору.

Метрологические характеристики разработанной методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом потенциометрического титрования приведены в табл. 1.

Для оценки случайной составляющей погрешности определения общего содержания бора методом ПААС проводили двадцать параллельных определений. Систематическую составляющую погрешности рассчитывали с учетом погрешностей установления градуировочной зависимости, приготовления растворов для получения градуировочной зависимости и приготовления рабочих растворов проб.

Метрологические характеристики разработанной методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом ПААС приведены в табл. 2.

Случайную составляющую погрешности при экстракционно-титриметрическом определении свободного лития оценивали по результатам двадцати параллельных определений. Систематическую составляющую рассчитывали с учетом погрешности взвешивания, погрешностей приготовления растворов и отбора аликвоты пробы, погрешности, приписанной ВИС, и случайной погрешности определения концентрации раствора соляной кислоты по литию.

Метрологические характеристики разработанной методики определения свободного лития в литий-борном сплаве приведены в табл. 3.

Случайную составляющую погрешности определения общего содержания лития методом ПАЭС оценивали по результатам двадцати параллельных определений. Систематическую составляющую рассчитывали с учетом погреш-

ностей установления градуировочной зависимости, приготовления растворов сравнения и рабочих растворов проб.

Метрологические характеристики разработанной методики определения общего содержания лития методом ПАЭС приведены в табл. 4.

В табл. 5 приведены результаты анализа производственных проб литий-борного сплава из нескольких партий.

Полученные результаты определения общего бора методами ПААС и потенциометрического титрования в партиях сплава, приведенные в табл. 5, имеют сходимость в пределах оцененных границ погрешностей описанных методик. Следовательно, для определения общего содержания бора в пробах литий-борного сплава в зависимости от требований к точности результатов и

Таблица 1. Метрологические характеристики методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом потенциометрического титрования ($n = 3; P = 0,95$)

Table 1. Metrological performance of the technique for determination of the total boron content in lithium-boron alloys using potentiometric titration ($n = 3; P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний бора, %	От 5,0 до 40,0
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^B	0,0046
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 0,54$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 1,2$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 1,3$

Таблица 2. Метрологические характеристики методики определения общего содержания бора в литий-борном сплаве методом ПААС ($n = 3; P = 0,95$)

Table 2. Metrological performance of the technique for determination of the total boron content in lithium-boron alloys using a flame atomic absorption spectroscopy ($n = 3; P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний бора, %	От 4,9 до 50,7
Диапазон концентраций бора для установления градуировочной зависимости, мкг/см ³	От 200 до 1000
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^B	0,039
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 4,5$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 1,9$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 4,9$

Таблица 3. Метрологические характеристики экстракционно-титриметрического определения свободного лития в литий-борном сплаве ($n = 3; P = 0,95$)

Table 3. Metrological performance of the technique for determination of the free lithium content in lithium-boron alloys using extraction-titrimetric method ($n = 3; P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний свободного лития, %	От 20 до 50
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^B	0,0086
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 1,0$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 0,44$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 1,1$

продолжительности анализа можно использовать оба метода химического анализа.

Закключение

Разработан комплекс методик определения общего содержания бора, общего содержания лития и свободного лития в литий-борном сплаве. Свободный литий определяли экстракционно-титриметрическим методом в диапазоне содержаний от 20 до 50 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 1,1\%$. Общий литий определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне содержаний от 5,9 до 96,0 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 2,7\%$. Общий бор определяли двумя методами: потенциометрического титрования в диапазоне содержаний от 5 до 40 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 1,3\%$ и атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени в диапазоне от 4,9 до 50,7 % с относительной суммарной погрешностью не более $\pm 4,9\%$. Показано, что результаты определения общего содержания бора в литий-борном сплаве двумя методами имеют сходимость в рамках оцененных границ погрешностей методик.

Разработанные методики аттестованы метрологической службой предприятия и могут применяться для входного контроля или сопровожде-

ния процесса производства литий-борного сплава и изделий из него.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поваров Ю. М. Об использовании лития в химических источниках тока / Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. — М.: Наука, 1977. С. 107.

2. Морачевский А. Г. Применение лития и его сплавов в высокотемпературных источниках тока / Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. — М.: Наука, 1977. С. 108.

3. Wang F. A., Mitchell M. A., Sutura I., et al. Crystal structure study a new compound Li_5B_4 / J. Less-Common Met. 1978. Vol. 61. N 2. P. 237 – 251. DOI: 10.1016/0022-5088(78)90219-9

4. Ахсанова О. Л., Загитов Р. М., Гатиятуллина Л. Я. Определение бора в алюмосиликатном катализаторе методом эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 9. С. 26 – 29.

5. Элвелл В. Г., Буд Д. Ф. Анализ новых металлов. — М.: Мир, 1970. — 220 с.

6. Портер Г., Шуберт Р. К. Бор. Колориметрические методы определения неметаллов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 217 с.

7. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. — М.: Химия, 1971. — 286 с.

8. Клитина В. И. Атомно-абсорбционный анализ промышленных материалов и сырья. — М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1976. — 22 с.

9. Золотарева Н. И., Гражулене С. С. Использование химически активных добавок для определения бора в графите дуговым атомно-эмиссионным методом / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 2. С. 124 – 129. DOI: 10.31857/S0044450220120166

10. Sasi Bhushan K., Preeti G. Goswami, Vekatesh K., et al. Fusion method for sample preparation for isotopic composition determination of boron in refractory materials by thermal ioni-

Таблица 4. Метрологические характеристики определения общего содержания лития в литий-борном сплаве методом ПАЭС ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Metrological performance of the technique for determination of the total lithium content in lithium-boron alloys using a flame atomic emission spectroscopy ($n = 3$; $P = 0.95$)

Характеристика	Значение
Диапазон определяемых содержаний лития, %	От 59,0 до 96,0
Диапазон концентраций лития для установления градуировочной зависимости, мкг/см ³	От 0,3 до 1,2
Верхняя граница относительного среднеквадратического отклонения S_r^a	0,013
Границы относительной случайной погрешности $\delta\epsilon$, %	$\pm 1,5$
Границы относительной неисключенной систематической погрешности $\delta\theta$, %	$\pm 2,2$
Границы относительной суммарной погрешности δ , %	$\pm 2,7$

Таблица 5. Результаты определения свободного лития, общего лития и общего бора в литий-борном сплаве по ТУ 1717-001-12577213–2003

Table 5. Results of determining mass fractions of free lithium, total lithium and total boron in lithium-boron alloys according to technical specifications TU 1717-001-12577213–2003

Номер образца	Свободный литий, экстракционно-титриметрический метод	Общий литий, ПАЭС	Общий бор	
			ПААС	Потенциометрическое титрование
1	37,9 $\pm$ 0,4	65,0 $\pm$ 1,8	31,0 $\pm$ 1,5	30,6 $\pm$ 0,4
2	38,1 $\pm$ 0,4	66,0 $\pm$ 1,8	31,0 $\pm$ 1,5	29,4 $\pm$ 0,4
3	37,6 $\pm$ 0,4	64,1 $\pm$ 1,7	28,8 $\pm$ 1,4	28,8 $\pm$ 0,4

- zation mass spectrometry with validation using dissolved and purified samples / *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. Vol. 467. 116624. DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116624
11. **Kilroy W. P., Angres I.** The extraction and determination of free lithium in Li-B alloys / *J. Less-Common Met.* 1979. Vol. 63. N 1. P. 123 – 128. DOI: 10.1016/0022-5088(79)90215-7
 12. **Полуэктов Н. С.** Аналитическая химия лития. — М.: Наука, 1975. — 203 с.
 13. **Немодрук А. А., Каралова З. К.** Аналитическая химия бора. — М.: Наука, 1964. — 282 с.
 14. **Гурский В. С., Харитонова Е. Ю.** Проточно-инжекционное определение борной кислоты с кондуктометрическим детектированием / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2018. Т. 84. № 12. С. 20 – 24.
 15. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
 16. **Хавезов И., Цалев Д.** Атомно-абсорбционный анализ: Пер. с болг. под ред. С. З. Яковлевой. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
 17. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 58 с.
 5. **Elwell W. T., Wood D. F.** Analysis of the New Metals: Titanium, Zirconium, Hafnium, Tantalum, Tungsten and Their Alloys. — Elsevier Science & Technology, 1966. — 275 p.
 6. **Porter G., Shubert R. K.** Boron. Calorimetric methods of nonmetals determination. — Moscow: Izd. inostr. lit., 1963. — 217 p. [in Russian].
 7. **Zolotov Yu. A., Kuzmin N. M.** Extraction concentrating. — Moscow: Khimiya, 1971. — 286 p. [in Russian].
 8. **Klitina V. I.** Atomic-absorption analysis of commercial and raw materials. — Moscow: F. É. Dzerzhinskii MDNTP, 1976. — 22 p. [in Russian].
 9. **Zolotareva N. I., Grazhulene S. S.** Using chemically active additives for the arc atomic emission determination of boron in graphite / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 2. P. 185 – 190. DOI: 10.1134/S1061934820120163
 10. **Sasi Bhushan K., Preeti G. Goswami, Vekatesh K., et al.** Fusion method for sample preparation for isotopic composition determination of boron in refractory materials by thermal ionization mass spectrometry with validation using dissolved and purified samples / *Int. J. Mass Spectrom.* 2021. Vol. 467. 116624. DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116624
 11. **Kilroy W. P., Angres I.** The extraction and determination of free lithium in Li-B alloys / *J. Less-Common Met.* 1979. Vol. 63. N 1. P. 123 – 128. DOI: 10.1016/0022-5088(79)90215-7
 12. **Poluekhov N. S.** Analytical chemistry of lithium. — Moscow: Nauka, 1975. — 203 p. [in Russian].
 13. **Nemodruk A. A., Karalova Z. K.** Analytical chemistry of boron. — Moscow: Nauka, 1964. — 282 p. [in Russian].
 14. **Gurskii V. S., Kharitonova Ye. Yu.** Flow injection determination of boric acid with conductometric detection / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 20 – 24 [in Russian].
 15. **Pupyshev A. A.** Atomic absorption spectral analysis. — Moscow: Technosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
 16. **Chavezov I., Tsalev D.** Atomic absorption analysis. — Leningrad: Khimiya, 1983. — 144 p. [Russian translation].
 17. РМГ 61–2010. GSI. Indicators of accuracy, correctness, precision of quantitative chemical analysis techniques. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 58 p. [in Russian].

REFERENCES

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-28-34>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ, НАНОСИМЫХ ГАЗОПЛАМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ, МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

© Евгений Кимович Березин¹, Андрей Борисович Корнев¹,
Владимир Митрофанович Родюшкин^{1,2*}

¹ Волжская государственная академия водного транспорта, Россия, 603005, г. Нижний Новгород, ул. Нестерова, д. 5.

² Институт проблем машиностроения РАН, Россия, 603024, г. Нижний Новгород, ул. Белинского, д. 85;

*e-mail: vlkn2005@yandex.ru

*Статья поступила 23 мая 2022 г. Поступила после доработки 25 мая 2022 г.
Принята к публикации 18 июля 2022 г.*

Контроль качества покрытий при выборе порошкового материала для восстановления изнашиваемых поверхностей методом газопламенного напыления затруднен вследствие отсутствия оперативного неразрушающего метода диагностики. В работе представлены результаты исследования покрытий, наносимых газопламенным напылением, с помощью ультразвуковой диагностики. Исследовали покрытия из порошковых материалов, полученные по различным технологиям газопламенного напыления. Особенности структурного состояния покрытий оценивали с использованием модели влияния структурных неоднородностей покрытия на скорость и затухание ультразвуковых волн. Показано, что амплитудно-временные характеристики импульса поверхностных упругих волн при прохождении их вдоль покрытия согласуются с данными, полученными в результате испытаний по трению и твердости. При этом характеристики импульса зависят от качества материала покрытия. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методов контроля качества покрытий, сформированных газопламенным напылением.

Ключевые слова: поверхностная упругая волна; импульс упругой волны; слой; дефектоскоп; газотермическое напыление.

ULTRASONIC DIAGNOSTICS IN THE STUDY OF COATINGS APPLIED BY GAS-FLAME SPRAYING

© Evgeniy K. Berezin¹, Andrey B. Kornev¹, Vladimir M. Rodyushkin^{1,2*}

¹ Volga State University of Water Transport, 5, ul. Nesterova, Nizhny Novgorod, 603005, Russia.

² Mechanical Engineering Research Institute, RAS, 85, ul. Belinskogo, Nizhny Novgorod, 603024, Russia;

*e-mail: vlkn2005@yandex.ru

Received May 23, 2022. Revised May 25, 2022. Accepted July 18, 2022.

The quality control of coatings when selecting a powder material for the restoration of worn surfaces by gas-flame spraying is hampered by the lack of an operational method of non-destructive diagnostics. We present the results of studying coatings applied by gas-flame spraying using ultrasonic diagnostics. The powder coatings obtained using different technologies of gas-flame spraying were studied. Features of the structural state of coatings were evaluated using a model based on the effect of the structural inhomogeneities of the coating on the velocity and attenuation of ultrasonic waves. It is shown that the amplitude-time characteristics of the pulse of surface elastic waves when they pass along the coating are consistent with the data obtained from friction and hardness tests, the characteristics of the pulse being dependent on the quality of the coating material. The obtained results can be used to improve the quality control of coatings formed by gas-flame spraying.

Keywords: surface elastic wave; elastic wave pulse; layer; flaw detector; gas thermal spraying.

Введение

Методы ультразвуковой диагностики широко применяют в промышленности. Чаще всего используют методы, основанные на объемных волнах. Методы, связанные с использованием нормальных и поверхностных волн, активно развиваются и перспективны для скрининга защитных покрытий [1 – 8].

Поверхностные волны могут эффективно применяться при дефектоскопии поверхности изделий сложного профиля, исследовании физического состояния поверхностного слоя твердых материалов и др. При практическом использовании такого рода ультразвуковой диагностики необходимо знать скорость распространения и поглощения поверхностных волн в различных материалах [9 – 11].

Скорость и затухание поверхностных волн в значительной степени зависят от состояния материала, его структурных особенностей, обработки поверхности, наличия остаточных напряжений (наклепа), оксидных пленок и др. Для учета влияния структуры материала на распространение в нем упругой волны применяют безразмерный макроскопический параметр ψ , характеризующий на макроуровне степень поврежденности материала [12, 13].

В длинноволновом приближении связь частотно-зависимого коэффициента затухания $\alpha(\omega)$ с параметром структурной поврежденности материала ψ может быть представлена следующим образом [13]: $\alpha(\omega) = (k_1 + k_2\psi)\omega^4$. Соответственно, скорость распространения: $V = V^*(1 - k_3\psi - k_4\psi\omega^2)$, где ω , V^* — частота и начальная скорость упругих волн; k_1 , k_2 , k_3 , k_4 — параметры, зависящие от плотности материала, модуля упругости, коэффициентов разложения текстурной функции (при необходимости они могут определяться экспериментально на образцах из контролируемого материала) [12].

Из приведенных соотношений следует, что появление структурной поврежденности материала вносит поправки в скорость и затухание волны относительно исходной, а также приводит к некой зависимости от частоты. Очевидно, соотношения грубо отражают связь поврежденности и скорости упругих волн, недостаточно полно описывают реальную ситуацию. Но они демон-

стрируют возможность оценки особенностей структурного состояния покрытий, наносимых газопламенным напылением, используя данные по скорости и затуханию ультразвука.

Методом газопламенного напыления можно наносить на поверхность покрытие для получения дополнительных качеств. Используемые как распыляемый материал металлические или полимерные порошки нагревают до пластичного состояния в пламени, формируемом при сгорании смеси кислорода с пропаном или ацетиленом. Перенос покрытия на поверхность металла осуществляют с помощью сжатого воздуха. Отметим, что в отличие от проволоки порошки позволяют менять состав покрытия. Это способствует повышению качества напыляемого слоя [14 – 16].

Цель работы — исследование покрытий путем определения скорости и затухания поверхностных волн импульсным методом.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы, изготовленные по различным технологиям газопламенного напыления:

I – III — материал ПР-Бр.АЖНМц 8,5-4-5-1,5 (Россия) (химический состав, %: Cu — основа, Al — 8,5, Fe — 4, Ni — 4,8, Mn — 1,4). Оптимальное покрытие предполагает использование сопла SSN10 (расход газов на входе: C_2N_2 — 0,95, O_2 — 1,0 м³/ч; расход порошкового материала — 1,394, 1,998, 1,006 кг/ч соответственно);

IV — материал Проксон 21031 (Швейцария) (химический состав, %: Ni — основа, Al — 9,1, Cr — 9,3, Fe — 6,3, Mo — 5,2). Оптимальное покрытие предполагает использование сопла SSN10 (расход газов на входе: C_2N_2 — 0,95, O_2 — 1,0 м³/ч; расход порошкового материала — 1,36 кг/ч);

V — материал RotoTec 19985 (Швейцария) (химический состав, %: Ni — основа, Cr — 20,5). Оптимальное покрытие предполагает использование сопла SSN10 (расход газов на входе: C_2N_2 — 0,95, O_2 — 1,0 м³/ч; расход порошкового материала — 1,25 кг/ч);

VI — материал ПХ20Н80 (Россия) (химический состав, %: Ni — основа, Cr — 20). Оптимальное покрытие предполагает использование сопла



Рис. 1. Покрытия на стали 40, сформированные газопламенным напылением

Fig. 1. Coatings on steel 40 formed by flame spraying

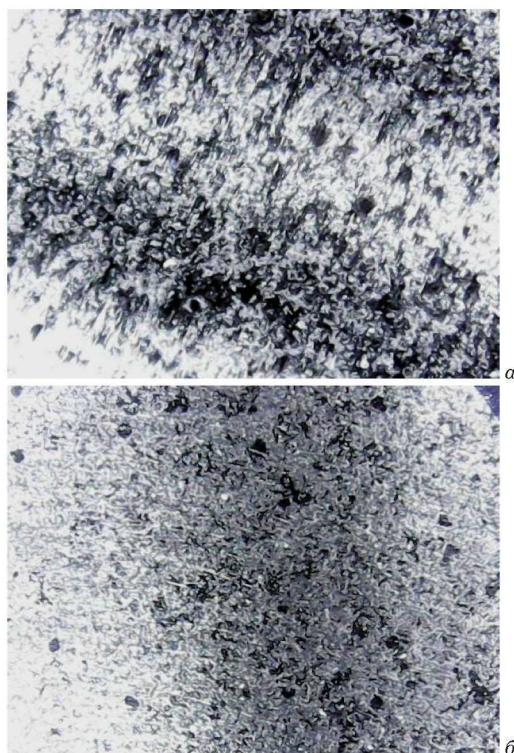


Рис. 2. Поверхность покрытия образца I до (а) и после снятия деформированного слоя (б)

Fig. 2. Surface of the coating of sample I before (a) and after removal of the deformed layer (b)

SSN10 (расход газов на входе: C_2N_2 — 0,95, O_2 — 1,0 м³/ч; расход порошкового материала — 1,26 кг/ч).

В качестве основы, на которой формировались покрытия, использовали сталь 40 (ГОСТ 1050–88) — штатный материал гребных валов. Заметим, что восстановление гребных валов — важнейшая задача безопасной эксплуатации и продления ресурса водного транспорта.

Для формирования покрытий (толщина около 1 мм) методом газопламенного напыления (рис. 1) использовали аппарат Castodin 8000. Обработку поверхности проводили на токарном станке 16K20 твердосплавной пластиной SNMG 12 04 08-23-1105 (Sandvik coromant) с последующей доводкой наждачной бумагой 12А и полировкой абразивной пастой.

На рис. 2. представлено увеличенное изображение поверхности образца I до и после снятия деформированного слоя.

Видно, что поверхность состоит из сглаженных резцом структурных фрагментов («смазанное изображение»). Кроме того, после снятия деформированного слоя в покрытии прослеживаются структурные неоднородности в виде разноразмерных частиц и незаполненных пространств между ними. Это видно по структуре



Рис. 3. Поверхность покрытий образца VI после снятия деформированного слоя

Fig. 3. Surface of the coating of sample VI after removal of the deformed layer

образца VI (рис. 3). Здесь структурные неоднородности, размеры которых составляют 0,2 – 0,3 мм, существенно сильнее выражены.

Учитывая модель распространения волн в микронеоднородных средах [13], можно полагать, что выявленные структурные неоднородности влияют на условия распространения поверхностных ультразвуковых упругих волн. При этом отсутствует необходимость в снятии деформированного при обточке верхнего слоя, поскольку толщина его мала (менее 0,1 мм). Это означает, что взаимодействие волны, в силу глубины ее проникновения в материал, которая много больше толщины деформированного слоя, будет происходить на всей толщине покрытия. Таким образом, степень неоднородности покрытия может быть доступна для контроля методом зондирования упругими волнами напыляемого слоя.

Оперативность неразрушающего контроля качества материала покрытия [17] обеспечивали с помощью использования поверхностных ультразвуковых упругих волн, для чего применяли промышленный дефектоскоп А1214 «Эксперт». Ввод ультразвука осуществляли со стороны покрытия. Волна распространялась вдоль поверхности. В качестве излучающего и приемного пьезоэлектрического преобразователя (ПЭП) использовали стандартные ПЭП П121-2,0-90S. Это позволяло избирательно (на одной частоте) возбуждать поверхностную волну методом «клина» [1, 5]. Соединенные в единый блок ПЭП устанавливали на покрытие.

Развертку дефектоскопа и строб настраивали так, чтобы наблюдать на экране прошедший покрытие импульс. Зафиксированное дефектоскопом в стробе время прихода импульса (временная задержка импульса при распространении его от излучателя до приемника) свидетельствовало о скорости распространения упругой волны, значе-

ние амплитуды — об ослаблении волны (на протяжении всего пути следования импульса происходили расхождения, затухания и рассеяния структурными фрагментами).

Поскольку испытания проходили на всех образцах в идентичных условиях (конструкция и параметры ПЭП, путь следования импульса), различия в ослаблении упругой волны на разных покрытиях отражали в основном состояние среды [13]. На рис. 4 приведен снимок с экрана дефектоскопа, демонстрирующий импульс поверхностных волн, прошедших по покрытию образца I.

Количественный показатель ослабления, вызванного распространением упругой волны в материале, [1, 17]

$$\Delta = 8,68\delta L,$$

где δ — коэффициент затухания; L — расстояние пройденное волной.

Погрешность измерений, обусловленную нестабильностью установки преобразователей на объект, учитывали путем проведения на одном покрытии пяти независимых (при каждой установке ПЭП на поверхность покрытия) наблюдений. По данным наблюдений вычисляли средние значения Δ и временного интервала Δt прохождения волной фиксированного расстояния.

Обсуждение результатов

В табл. 1 для каждого покрытия приведены результаты измерения Δ и временного интервала Δt .

Видно, что и время, и амплитуды для разных покрытий имеют различные значения. Это свидетельствует о различии в скорости упругой волны в разных покрытиях и их разных структурных свойствах. Кроме того, амплитудные и временные характеристики меняются от образца к образцу качественно одинаково. Обе характеристики линейно зависят от структурных неоднородностей [13], поэтому комплексный акустический количественный показатель $\Delta \cdot \Delta t$ будет иметь квадратичную связь с параметром структурной поврежденности ψ . Следовательно, чувствительность показателя $\Delta \cdot \Delta t$ возрастет, что весьма важно для уверенного контроля качества материала покрытия.

Комплексный акустический показатель $\Delta \cdot \Delta t$ для разных образцов существенно разный (см. табл. 1). Так, для образцов V и VI он (относительное ухудшение (изменение) комплексного акустического показателя), например, ниже максимального более чем на 20 %, что говорит о неудовлетворительном материале покрытия. Визуальный контроль шлифованных зон данных

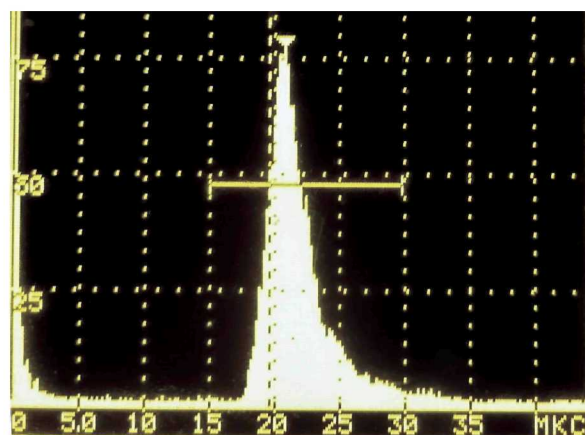


Рис. 4. Осциллограммы ультразвукового импульса

Fig. 4. Oscillograms of an ultrasonic pulse

покрытий подтверждает наличие рассеянных неоднородностей.

Относительные изменения акустического параметра можно использовать в качестве критерия качества (и, соответственно, выбора) материала покрытия. Изменение $\Delta \cdot \Delta t$ на 20 % и выше будет свидетельствовать о неудовлетворительном состоянии материала.

Отметим, что предлагаемая ультразвуковая диагностика чувствительна к составу порошкового материала.

Для объективной оценки и сравнения эксплуатационной пригодности покрытий проводили испытания по определению их коэффициента трения и твердости.

Твердость измеряли с помощью электронного твердомера ТЭМП-3. На каждом покрытии проводили по десять измерений. Определяли среднее значение твердости по Бринеллю и погрешность при доверительной вероятности 0,95. Результаты приведены в табл. 2.

Испытания по определению коэффициента трения проводили на машине трения 2070 СМТ-1 по схеме нагружения «диск – колодка» (рис. 5).

Таблица 1. Результаты измерения Δ и Δt

Table 1. Results of Δ and Δt measurements

Покрытие	Δt , мкс	Δ , дБ	$\frac{\Delta \cdot \Delta t}{(\Delta \cdot \Delta t)_{\max}} \cdot 100, \%$
I	13,1	68,8	82,5
II	12,9	74,2	87,6
III	13,4	81,6	100,0
IV	12,4	72,8	82,6
V	12,6	66,2	76,3
VI	12,0	53,6	58,8

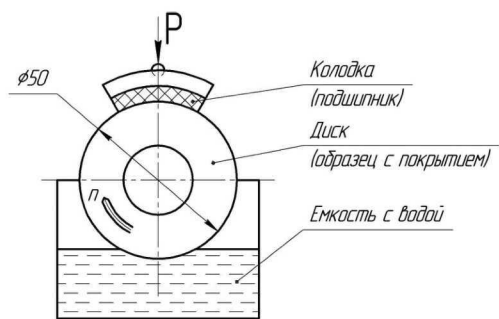


Рис. 5. Схема испытаний на машине трения
Fig. 5. Scheme of testing on a friction machine

Для смазки пары трения использовали воду. Площадь контакта колодки с диском составляла 200 мм². Все пары трения предварительно подвергались приработке при частоте вращения диска $n = 300$ об/мин (окружная скорость — 0,8 м/с) и нагрузке $P = 200$ Н (~1 МПа). Продолжительность приработки составляла не менее 1 ч. При необходимости приработку продолжали до полной стабилизации момента трения.

Коэффициент трения трущейся пары определяли при скоростях скольжения 0,26 и 1,31 м/с и дискретно меняющейся удельной нагрузке от 0,5 до 5,5 МПа (шаг — 0,5 МПа). Нагрузку повышали плавно в течение 1 мин, не допуская резкого увеличения момента трения. На каждой ступени нагружения образцы испытывали не менее 2 мин. В случае изменения момента трения продолжительность испытаний увеличивали еще на 2 мин. По достижении 5,5 МПа нагрузку сбрасывали до 0, и фиксировали «нуль» момента трения на диаграммной бумаге. Затем испытания повторяли не менее трех раз. Коэффициент трения рассчитывали по формуле

$$f = \frac{2M_{\text{тр}}}{DP},$$

где $M_{\text{тр}}$ — момент трения на вращающемся валу; P — нагрузка; D — диаметр диска.

Момент трения фиксировали с помощью индукционного датчика и регистрировали элек-

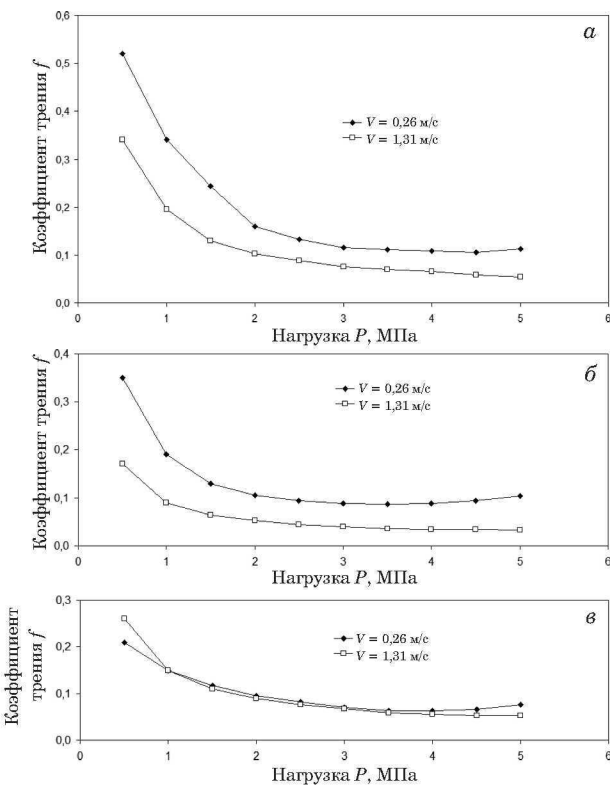


Рис. 6. Зависимости коэффициента трения f от нагрузки P : а — образец без покрытия; б, в — покрытия I и IV
Fig. 6. Dependence of the friction coefficient f on the load P : а — uncoated sample; б, в — coatings I and IV

тронным потенциометром КСП-4. После завершения испытаний образцы протирали, высушивали и взвешивали на аналитических весах (точность — до 0,01 г).

Результаты испытаний по определению коэффициента трения приведены на рис. 6.

Видно, что при нагрузках до 1 МПа исследуемые покрытия имеют примерно одинаковый коэффициент трения. С увеличением нагрузки коэффициент трения сначала снижается, а затем наблюдается его незначительный рост (при повышении скорости вращения падение коэффициента продолжается). В отличие от других образцов покрытие IV (материал «Проксон 21031») показывает практически одинаковые результаты независимо от скорости скольжения.

Закключение

Проведенные исследования показали, что амплитудно-временные характеристики импульса поверхностных упругих волн при прохождении их вдоль покрытия не противоречат полученным данным испытаний по трению и твердости. Комплексный акустический показатель, измеряемый стандартным дефектоскопом, свидетельствует о хороших эксплуатационных показателях.

Таблица 2. Результаты измерений твердости
Table 2. Results of hardness measurements

Покрытие	НВ, кгс/мм ²	±ΔНВ, кгс/мм ²
I	218	3
II	206	2
III	165	1
IV	229	1
V	172	2
VI	338	3

телях покрытий I, II, IV. Покрытия V и VI в силу неоднородной микроструктуры и покрытия III и V в силу малой твердости оказались не пригодны. Испытания по определению коэффициента трения выявили, что материалы «Проксон 21031» и ПР-Бр.АЖНМц 8,5-4-5-1,5 (образцы IV и I, II соответственно) соответствуют требованиям, предъявляемым к рабочему покрытию, в частности для шеек гребных валов, работающих в паре с резинометаллическими дейдвудными подшипниками. При этом триботехнические характеристики у материала «Проксон 21031» наилучшие.

Таким образом, качество материалов можно контролировать с помощью поверхностных упругих волн. Их применение также может быть использовано как дополнительный неразрушающий метод ультразвуковой диагностики покрытий, сформированных газопламенным напылением.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021 – 2023 гг. (тема № 0030-2021-0025).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кретов Е. Ф. Ультразвуковая дефектоскопия в энергомашиностроении. — СПб.: СВЕН, 2014. — 312 с.
2. Пасманик Л. А., Камышев А. В., Радостин А. В., Зайцев В. У. Параметры акустической неоднородности для неразрушающей оценки влияния технологии изготовления и эксплуатационной поврежденности на структуру металла / Дефектоскопия. 2020. № 12. С. 24 – 36. DOI: 10.31857/S0130308220120039
3. Воробьев Р. А., Литовченко В. Н. Применение метода ультразвукового контроля для оценки трещиностойкости низкоуглеродистой мартенситной стали 07ХЗГНМЮА / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 1. С. 45 – 51. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-45-51
4. Gonchar A. V., Kurashkin K. V., Andreeva O. V., Anosov M. S., Klyushnikov V. A. Fatigue life prediction of structural steel using acoustic birefringence and characteristics of persistent slip bands / Fatigue Fract Eng Mater Struct. 2021. P 1 – 12. DOI: 10.1111/ffe.13586
5. Викторов И. А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. — М.: Наука, 1981. — 287 с.
6. Антонов А. М., Ерофеев В. И., Леонтьева А. В. Влияние поврежденности на распространение волны Рэлея вдоль границы полупространства / Вычислительная механика сплошных сред. 2019. Т. 12. № 3. С. 293 – 300. DOI: 10.7242/1999-6691/2019.12.3.25
7. Алешин Н. П., Крысько Н. В., Кусый А. Г. и др. Исследование выявляемости поверхностных объемных дефектов при ультразвуковом контроле с применением волн Рэлея, генерируемых электромагнитно-акустическим преобразователем / Дефектоскопия. 2021. № 5. С. 22 – 23. DOI: 10.31857/S0130308221050031
8. Баев А. Р., Майоров А. Л., Левкович Н. В. и др. Особенности распространения поверхностных и подповерхностных волн в объектах со слоистой структурой / Приборы и методы измерений. 2019. Т. 10. № 1. С. 69 – 79. DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-1-69-79

9. Волкова Л. В., Муравьева О. В., Муравьев В. В., Буддакова И. В. Прибор и методики измерения акустической анизотропии и остаточных напряжений металла магистральных газопроводов / Приборы и методы измерений. 2019. Т. 10. № 1. С. 42 – 52. DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-1-42-52
10. Пеньков Г. М., Карманский Д. А., Петраков Д. Г. Исследование зависимостей между физико-механическими свойствами песчаника и скоростью прохождения упругих волн / Вестник ПНИПУ. 2020. Т. 20. № 1. С. 27 – 36. DOI: 10.15593/2224-9923/2020.1.3
11. Ерофеев В. И., Иляхинский А. В., Никитина Е. А. и др. Метод ультразвукового зондирования при оценке предельного состояния металлоконструкций, связанного с появлением пластических деформаций / Мезомеханика. 2019. № 22(3). С. 65 – 70. DOI: 10.24411/1683-805X-2019-13007
12. Шермергор Т. Д. Теория упругости микрон неоднородных сред. — М.: Наука, 1977. — 399 с.
13. Углов А. Л., Ерофеев В. И., Смирнов А. Н. Акустический контроль оборудования при изготовлении и эксплуатации. — М.: Наука, 2009. — 279 с.
14. Ковалев А. А., Краско А. С. Влияние параметров газотермического напыления на прочность сцепления функциональных стойких покрытий / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2021. № 3. С. 31 – 39. DOI: 10.31857/S0235711921030081
15. Савич Е. К., Антипов Д. В. Повышение качества покрытий, нанесенных методом газотермического плазменного напыления на детали газотурбинных двигателей / Известия ТГУ. 2021. № 5. С. 554 – 560. DOI: 10.24412/2071-6168-2021-5-554-561
16. Березин Е. К., Родюшкин В. М. Оценка качества восстановления наплавкой порошковой проволокой быстроизнашивающихся деталей черпаковой цепи с помощью ультразвука / Научные проблемы водного транспорта. 2020. Вып. 65. С. 11 – 15. DOI: 10.37890/jwt.vi65.123
17. Березин Е. К., Родюшкин В. М. Предремонтная диагностика металла пальцев черпаковой цепи с помощью ультразвука / Контроль. Диагностика. 2019. № 12. С. 48 – 52. DOI: 10.14489/td.2019.12.pp.048-052

REFERENCES

1. Kretov E. F. Ultrasonic flaw detection in power engineering. — St. Petersburg: SVEN, 2014. — 312 p. [in Russian].
2. Pasmanik L. A., Kamyshev A. V., Radostin A. V., Zaitsev V. U. Acoustic heterogeneity parameters for non-destructive assessment of the impact of manufacturing technology and operational damage on the metal structure / Defektoskopiya. 2020. N 12. P 24 – 36 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0130308220120039
3. Vorob'ev R. A., Litovchenko V. N. Application of Ultrasonic Testing Method for Fracture Resistance Assessment of Low-Carbon Martensitic Steel 07KhZGNMYuA / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 1. P 45 – 51 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-45-51
4. Gonchar A. V., Kurashkin K. V., Andreeva O. V., Anosov M. S., Klyushnikov V. A. Fatigue life prediction of structural steel using acoustic birefringence and characteristics of persistent slip bands / Fatigue Fract Eng Mater Struct. 2021. P 1 – 12. DOI: 10.1111/ffe.13586
5. Viktorov I. A. Sound surface waves in solids. — Moscow: Nauka, 1981. — 287 p. [in Russian].
6. Antonov A. M., Erofeev V. I., Leont'eva A. V. Effect of damage on Rayleigh wave propagation along the half-space boundary / Vychisl. Mekh. Sploshn. Sred. 2019. Vol. 12. N 3. P 293 – 300 [in Russian]. DOI: 10.7242/1999-6691/2019.12.3.25
7. Aleshin N. P., Krysko N. V., Kusi A. G., et al. Study of detection of surface volume defects during ultrasonic inspection using Rayleigh waves generated by electromagnetic-acoustic transducer / Defektoskopiya. 2021. N 5. P 22 – 23 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0130308221050031
8. Baev A. R., Maiorov A. L., Levkovich N. V., et al. Features of propagation of surface and subsurface waves in objects with

- layered structure / Prib. Met. Izmer. 2019. Vol. 10. N 1. P. 69 – 79 [in Russian]. DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-1-69-79
9. **Volkova L. V., Murav'eva O. V., Murav'ev V. V., Buldakov I. V.** Instrument for measuring the acoustic anisotropy and residual stresses of the metal of main gas pipelines / Prib. Met. Izmer. 2019. Vol. 10. N 1. P. 42 – 52 [in Russian]. DOI: 10.21122/2220-9506-2019-10-1-42-52
10. **Pen'kov G. M., Karmanskii D. A., Petrakov D. G.** Study of dependencies between physical and mechanical properties of sandstone and elastic wave velocity / Vestn. PNIPU. 2020. Vol. 20. N 1. P. 27 – 36 [in Russian]. DOI: 10.15593/2224-9923/2020.1.3
11. **Erofeev V. I., Ilyakhinskii A. V., Nikitina E. A., et al.** Method of ultrasonic sounding when assessing the limit state of metal structures associated with the appearance of plastic deformations / Mezomekhanika. 2019. N 22(3). P. 65 – 70 [in Russian]. DOI: 10.24411/1683-805X-2019-13007
12. **Shermergor T. D.** Theory of elasticity of microneedular media. — Moscow: Nauka, 1977. — 399 p. [in Russian].
13. **Uglov A. L., Erofeev V. I., Smirnov A. N.** Acoustic monitoring of equipment during manufacture and operation. — Moscow: Nauka, 2009. — 279 p. [in Russian].
14. **Kovalev A. A., Krasko A. S.** Influence of gas thermal sputtering parameters on adhesion strength of functional resistant coatings / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2021. N 3. P. 31 – 39 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0235711921030081
15. **Savich E. K., Antipov D. V.** Improving the quality of coatings applied by the method of gas thermal plasma spraying on parts of gas turbine engines / Izv. TGU. 2021. N 5. P. 554 – 560 [in Russian]. DOI: 10.24412/2071-6168-2021-5-554-561
16. **Berezin E. K., Rodyushkin V. M.** Improving the Quality of Coatings Applied by Gas Thermal Plasma Spraying on Gas Turbine Engine Parts / Nauch. Probl. Vod. Transp. 2020. Issue 65. P. 11 – 15 [in Russian]. DOI: 10.37890/jwt.vi65.123
17. **Berezin E. K., Rodyushkin V. M.** Pre-repair diagnostics of the metal of the fingers of the ladle chain using ultrasound / Kontrol. Diagnostika. 2019. N 12. P. 48 – 52 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.2019.12.pp.048-052

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-35-45>

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ (ОБЗОР)

© Дмитрий Геннадьевич Муратов^{1,2}, Лев Васильевич Кожитов^{1*},
Алёна Васильевна Попкова³, Евгений Юрьевич Коровин⁴,
Егор Владимирович Якушко⁵, Муслим Русланович Бакиров¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4; *e-mail: kozitov@rambler.ru

² Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 29.

³ НИИ НПО «ЛУЧ», Россия, 142103, Московская обл., г. Подольск, Железнодорожная ул., д. 24.

⁴ Национальный исследовательский томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 36.

⁵ Московский политехнический университет, Россия, 107023, Москва, Большая Семеновская ул., д. 38.

*Статья поступила 19 мая 2022 г. Поступила после доработки 25 июня 2022 г.
Принята к публикации 26 сентября 2022 г.*

Развитие технологии синтеза магнитных наночастиц металлов и сплавов открыло возможность их применения в области радиопоглощающих материалов. В работе представлен обзор результатов исследований свойств нанокompозитов, приведена методика синтеза металл-углеродных нанокompозитов пиролизом с использованием инфракрасного нагрева, исследованы зависимости магнитных, электромагнитных и радиопоглощающих свойств полученных нанокompозитов от температуры синтеза и концентрации металла. Кроме того, проанализированы способы управления радиопоглощающими свойствами гибридных композитов и улучшения согласования электромагнитного импеданса, представлен сравнительный анализ эффективности поглощения электромагнитного излучения нанокompозитами FeCo/C, синтезированными различными методами. Показано, что выбранные металлы, сплавы (FeCo) и углеродный материал эффективны для изоляции магнитных наночастиц при создании гибридных радиопоглощающих композитов. Управление морфологией и свойствами металл-углеродных нанокompозитов возможно посредством применения тех или иных подходов к синтезу, варьирования составов прекурсоров и ориентацией наночастиц FeCo, синтезированных в виде чешуек в композите. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики применения нанокompозитов FeCo/C, полученных пиролизом металл-органических прекурсоров на основе полиакрилонитрила, в области радиопоглощающих материалов.

Ключевые слова: наночастицы FeCo; нанокompозиты FeCo/C; полиакрилонитрил; углеродная матрица; намагнитченность насыщения; тангенс потерь; согласование импеданса; потери на отражение.

STUDY OF THE RADAR ABSORPTION OF METAL-CARBON NANOCOMPOSITES (REVIEW)

© Dmitry G. Muratov^{1,2}, Lev V. Kozhitov^{1*}, Alena V. Popkova³, Evgeny Yu. Korovin⁴,
Egor V. Yakushko⁵, Muslim R. Bakirov¹

¹ National Research Technological University "MISIS", 4, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia; *e-mail: kozitov@rambler.ru

² A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia.

³ NII NPO "LUCH", 24, Zheleznodorozhnaya ul., Podolsk, Moscow obl., 142103, Russia.

⁴ National Research Tomsk State University, 36, prosp. Lenina, Tomsk, 634050, Russia.

⁵ Moscow Polytechnic University, 38, Bolshaya Semyonovskaya ul., Moscow, 107023, Russia.

Received May 19, 2022. Revised June 25, 2022. Accepted September 26, 2022.

Development of the technology for the synthesis of magnetic nanoparticles of metals and alloys has opened up the possibility of their use in the field of radar-absorbing materials (RAM). The results of studying the properties of nanocomposites, method for the synthesis of metal-carbon nanocomposites by pyrolysis using infrared heating are reviewed. The magnetic, electromagnetic, and radar-absorbing properties of the obtained nanocomposites depending on the synthesis temperature and metal concentration were studied. It is shown that the chosen metals, alloys (FeCo) and carbon material are effective for isolating magnetic nanoparticles when developing hybrid radar-absorbing composites. Moreover, methods for control-

ling the radar-absorbing properties of hybrid composites and the prospects for improving the impedance matching are considered. An analysis of the efficiency of absorption of electromagnetic radiation by FeCo/C nanocomposites synthesized by different methods is presented. The possibility of controlling the morphology and properties of metal-carbon nanocomposites using certain approaches to synthesis, varying the compositions of precursors, and the orientation of FeCo nanoparticles synthesized in the form of flakes in the composite has been revealed. The results of the study can be used to improve the technique of using FeCo/C nanocomposites obtained by pyrolysis of organometallic precursors based on polyacrylonitrile in the field of radar-absorbing materials.

Keywords: FeCo nanoparticles; FeCo/C nanocomposites; polyacrylonitrile; carbon matrix; saturation magnetization; loss tangent; impedance matching; reflection loss.

Введение

Разработка новых радиопоглощающих материалов обусловлена ростом количества источников электромагнитных волн (ЭМВ) в СВЧ-диапазоне, создающих мощный электромагнитный фон в городской среде, жилых и промышленных помещениях, а также введением более строгих норм по снижению электромагнитного загрязнения и экранированием помех в области электронной связи. Вместе с тем такие материалы должны отвечать определенным требованиям (по удельному весу, широкополосности, коэффициенту поглощения при заданном коэффициенте отражения) [1].

Как правило, выбор материала, поглощающего электромагнитное излучение (ЭМИ), определяется его способностью к поглощению и возможностью согласования собственного импеданса материала поглотителя Z_{in} с импедансом в свободном пространстве Z_0 . Согласование импеданса важно для ослабления ЭМВ, так как когда $|Z_{in}/Z_0|$ близко к единице, ЭМВ могут проникать в радиопоглощающий материал практически без отражения. Если входной импеданс не согласован, то падающие ЭМВ будут отражаться от поверхности поглотителя, что приводит к низкой эффективности материала.

Отметим, что с точки зрения механизмов радиопоглощения современная тенденция создания эффективных поглотителей ЭМИ — комбинирование диэлектрических и магнитных материалов, чтобы диэлектрические и магнитные потери находились в пределах оптимального согласования импеданса [2, 3].

Наиболее предпочтительный вариант согласования — минимизация разницы в значениях диэлектрической и магнитной проницаемостей. Такой материал обеспечивает резкое снижение амплитуды отраженной ЭМВ при переходе из воздуха в поглотитель [4]. Комбинация диэлектрических и магнитных материалов будет способствовать согласованию импеданса, что в свою очередь может обеспечить сопоставимые значения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей.

Магнитомягкие металлы и их сплавы часто выбирают в качестве основы радиопоглощающих

материалов вследствие высоких значений намагниченности насыщения и достаточно высокой магнитной проницаемости. Однако при использовании только металлов в диапазоне высоких частот эффект вихревых токов может препятствовать повышенной проницаемости. Кроме того, необходимо изолирование магнитных наночастиц металла с помощью диэлектрического немагнитного материала (например, оксида) [5]. Существуют и другие трудности. Так, наночастицы магнитных металлов и сплавов зачастую получают в углеродной матрице или углеродной оболочке, включая углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), графен, активированный уголь, аморфный углерод. Это проводящие материалы, что с точки зрения вихревых токов неэффективно, но в то же время электропроводность, например, активированного угля относительно металла невысока.

Высокая дисперсность таких материалов обеспечивает значительную протяженность границ раздела между частицами углерода и позволяет стабилизировать наночастицы металлов. В результате нанокompозиты типа Me/C можно рассматривать как эффективный магнитный компонент-наполнитель с наночастицами металлов для диэлектрической основы радиопоглощающего материала. Преимуществами в этом случае будут: малый удельный вес, химическая стойкость, т.е. совместимость с большинством диэлектрических основ радиопоглощающих материалов, стабильность магнитных свойств, более широкие возможности контроля диэлектрической проницаемости за счет минимум трех типов материалов в композите с разными электрофизическими свойствами. Такая комбинация может предоставлять более широкие возможности адаптации для конкретных задач. Помимо этого, углеродные материалы обладают достаточно высокой электро- и теплопроводностью, что определяет их использование при создании углерод-полимерных радиопоглощающих композитов, работающих за счет диэлектрических потерь [6].

Как типичный материал с диэлектрическими потерями, чистые углеродные материалы имеют неудовлетворительную характеристику согласования импеданса, вследствие их высокой диэлек-

трической и низкой магнитной проницаемостей, что обычно приводит к слабым характеристикам поглощения микроволн и узкой полосе поглощения. Это ограничивает их практическое применение для поглощения микроволнового излучения [7–9]. Совмещение положительных качеств углеродных и магнитных материалов в перспективе может повысить эффективность радиопоглощающих материалов [10–13].

Для синтеза магнитных металл-углеродных нанокмпозитов часто используют в качестве ядра нанокмпозита магнитомягкие металлы (Fe, Co, Ni) и их сплавы (FeCo, FeNi, NiCo, FeCoNi) с высокой намагниченностью насыщения, а также углеродные материалы различной структуры и полимеры [14]. Характеристики и величины коэффициентов поглощения микроволн таких материалов определяются комплексными магнитной и диэлектрической проницаемостями, согласованием импеданса и микроструктурой поглотителей.

С помощью проведенных исследований удалось создать нанокапсульные поглотители микроволн со структурой ядро – оболочка, в которых магнитные наночастицы металла (сплава) действуют как ядро, а диэлектрические материалы — как оболочки нанокапсульных поглотителей [15]. Известно, что при оптимальном сочетании свойств величины относительных комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей сопоставимы. В этом случае собственный импеданс материала приближается к импедансу в свободном пространстве, а отражение ЭМВ от поверхности материала становится очень низким [16, 17].

Цель работы — обзор современных тенденций управления свойствами нанокмпозитов FeCo/C.

Способы управления радиопоглощающими свойствами нанокмпозитов FeCo/C

Модификация морфологии наночастиц металлов и сплавов — эффективный способ управления радиопоглощающими свойствами гибридных кмпозитов, в частности, потерями на отражение, которые связаны с эффектами многократного рассеяния. Выбирая метод синтеза, можно получать наночастицы FeCo той или иной морфологии (сфера, нанопровод, нановолокно, перекрывающиеся наноластины, кубы, чешуйки) [18–23].

Одна из проблем использования магнитных наночастиц — их высокая химическая активность, которая определяется вкладом удельной

поверхности по отношению к объему и приводит к окислению на воздухе и агломерации. Покрытие наночастиц углеродом снижает взаимодействие между ними, однако заметим, что невысокий уровень кристалличности и дефекты оболочек графита воздействуют отрицательно на эффект защиты и диамагнитный вклад наночастиц, особенно при их малом (<8 нм) размере [24, 25].

Синтезированные наночастицы металлов или сплавов группы железа, не защищенные оболочкой, на воздухе окисляются с образованием оксидной пленки, что ведет к значительной потере ферромагнитных свойств. Графитовая же оболочка наночастиц FeCo приводит только к уменьшению удельной намагниченности насыщения и более высокой частоте собственного естественно-го ферромагнитного резонанса (ЕФМР) по сравнению с объемным материалом. Графитовое покрытие существенно улучшает поглощение ЭМВ, что обусловлено действием таких механизмов, как диэлектрические и магнитные потери [26].

Управление электромагнитными свойствами наночастиц в нанокмпозитах или системах ядро – оболочка определяется также взаимодействием магнитная наночастица — матрица, при котором величина дипольных взаимодействий в значительной степени зависит от текстурных характеристик матрицы, в которой диспергированы наномангнитные частицы [27]. Для защиты ферромагнитных наночастиц сплавов в качестве оболочки применяют углерод в различных морфологиях: наностружки, нанотрубки и нановолокна. Это улучшает радиопоглощающие свойства [28–31].

Основное преимущество использования гибридных нанокмпозитов — увеличение относительных комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей. Механизмы, повышающие комплексную проницаемость, включая подавление вихревых токов, влияют на уменьшение обратного отражения и рост магнитной кристаллической анизотропии, влияющей на частоту резонанса. Повышению комплексной диэлектрической проницаемости способствуют поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами, естественная электронная релаксация диэлектрической фазы [32].

Результаты сравнительного анализа эффективности поглощения ЭМИ нанокмпозитами FeCo/C, синтезированными различными методами, представлены в табл. 1.

Видно, что с помощью подбора метода синтеза и его параметров можно управлять электромагнитными свойствами нанокмпозитов FeCo/C.

**Синтез металл-углеродных
нанокмполитов FeCo/C пиролизом
прекурсоров (солей металлов
и полиакрилонитрила)
с использованием ИК-нагрева**

Использование для получения и стабилизации наночастиц FeCo углеродных носителей с различной морфологией и структурой обеспечивает широкие возможности для управления диэлектрической и магнитной проницаемостями.

Применяя разработанную методику синтеза нанокмполитов Me/C, можно получать одновременно без введения восстановителя в одном процессе наночастицы и углеродную матрицу, защищающую их от окисления. Преимущества данного подхода: одностадийный процесс пиролиза, отсутствие необходимости в использовании восстановительных газовых или жидких сред, возможность синтеза нанокмполитов в неглубоком вакууме и в инертной атмосфере при атмосфер-

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных материалов с наночастицами FeCo

Table 1. Comparative characteristics of different materials with FeCo nanoparticles

Нанокмполит	Минимальные потери на отражение RL_{min} , дБ	Толщина поглотителя d , мм	Диапазон частот при $RL < -10$ дБ, ГГц
FeCo/C [35]	-32,9	2,0	3,2 – 18,0
Прекурсор (ПР): берлинская лазурь, хлорид кобальта, железа хлорид гексагидрат, соляная кислота, гексацианоферрат калия, гексацианокобальтат кобальта. Метод синтеза (МС): пиролиз ($T_{син} = 700$ °С). Форма наночастиц (ФНЧ): кристаллики кубической формы (размер 50 – 200 нм). Свойства: намагниченность насыщения — 154,8 А · м ² /кг			
FeCo/C [40]	-73,8	3,0	4,0 – 18,0
ПР: резорцин, полиэтиленоксид, полипропиленоксид, этанол, соляная кислота, хлорид железа, хлорид кобальта. МС: пиролиз ($T_{син} = 700$ °С). ФНЧ: гексагональные частицы (средний размер — 15 нм). Свойства: намагниченность насыщения — 74,8 А · м ² /кг			
FeCo/C гибридные нановолокна (ГНВ) [33]	-47,5	3,0	7,2 – 18,0
ПР: полиакрилонитрил, ацетилацетонат железа, ацетилацетонат кобальта, диметилформамид. МС: электроспиннинг (напряжение — 15 кВ), стабилизация ($T = 250$ °С), карбонизация ($T = 1000$ °С). ГНВ, состоящее из нанотрубок (средний диаметр нанотрубок — 450 нм). Свойства: намагниченность насыщения — 57,7 А · м ² /кг			
FeCo/УНТ [20]	-59,0	2,0	10,1 – 16,1
ПР: нонагидрат нитрат железа, тетрагидрат ацетат кобальта, этанол, деионизированная вода, поливинилпирролидон. МС: электроспиннинг (напряжение — 16 кВ), обработка ($T = 500, 600$ °С). ФНЧ: кристаллы (средний размер — 14,9 нм). Свойства: намагниченность насыщения — 88,9 А · м ² /кг			
FeCo/C [41]	-38,9	2,0	4,0 – 18,0
ПР: железа хлорид тетрагидрат, кобальта хлорид гексагидрат, этанол, цитрат. МС: пиролиз ($T_{син} = 700$ °С). ФНЧ: кристаллы (максимальный размер — 200 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — 188,9 А · м ² /кг			
FeCo/C наночешуйки [23]	-48,2	2,1	2,5 – 12,0
ПР: сульфат железа, хлорид кобальта, гидроксид натрия, деионизированная вода, этанол, гидразин. МС: кальцинирование ($T = 450$ °С). ФНЧ: шестиугольные наночешуйки (средний размер — 100 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — 140 А · м ² /кг			
FeCo/C нанокapsулы [42]	-44,8	3,0	5,2 – 15,9
ПР: куски чистых 99,9 % Fe, Co, Al, вольфрам, газовая смесь аргона и водорода. МС: модифицированный метод дугового разряда (сила тока — 80 А) в течение 5 ч. ФНЧ: сферическая (средний размер — 30 нм). Свойства: намагниченность насыщения — 207 А · м ² /кг			
FeCo/C/mSiO ₂ [43]	-46,79	3,5	9,2 – 18,0
ПР: сульфат железа, хлорид кобальта, гидроксид натрия, гидразин, циклогексан. МС: кальцинирование ($T = 700$ °С), ФНЧ: кристаллической формы (средний размер — 400 нм). Свойства: намагниченность насыщения — 37,8 А · м ² /кг			
FeCo/C/CNGs композит [44]	-67,8	2,0	11,0 – 16,3
ПР: гексацианоферрат, нитрат кобальта, деионизированная вода, цитрат натрия, этанол. МС: пиролиз ($T_{син} = 700$ °С). ФНЧ: кубическая (средний размер — 100 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — 105,9 А · м ² /кг			
FeCo/C [34]	-53,6	2,5	10,4 – 16,4
ПР: хлорид железа, хлорид кобальта, диметилформамид бензолдикарбоновая кислота. МС: пиролиз ($T_{син} = 600, 700, 800$ °С). ФНЧ: круглая (средний диаметр — 500 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — 166,1 А · м ² /кг			

ном давлении. Воспроизводимость, в отличие от методов, основанных на пиролизе биомассы различного состава, обеспечивается использованием синтетических либо полусинтетических полимеров с известной структурой и свойствами.

Для синтеза нанокompозитов FeCo/C используют такие полимеры, как полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт, хитозан [36 – 38]. В данном случае будем рассматривать материалы (нанокompозиты) на основе ПАН, поскольку электромагнитные и радиопоглощающие свойства исследовались именно для них.

ПАН традиционно используют для получения высококачественных углеродных волокон, поэтому процесс термических превращений и карбонизации достаточно хорошо изучен и описан [39]. В процессе термообработки ПАН претерпевает ряд химических превращений, и в результате карбонизации образуется углеродный материал, который можно отнести к нанокристаллическим углеродным материалам.

Полимерная цепь ПАН представляет собой углеводородную цепь с боковыми нитрильными группами, за счет которых могут осуществляться межмолекулярные сшивки и взаимодействие с соединениями металлов. Наличие у атома азота пяти электронов на внешней оболочке, из которых во взаимодействии с углеродом задействовано только три, способствует тому, что переходные металлы группы железа (Fe, Co, Ni) из-за высоких координационных чисел способны образовывать комплексы с нитрильными группами полимера. Это дает возможность равномерно распределять металл в объеме полимера, а также уменьшать диффузию и агломерацию металлов в процессе пиролиза. Кроме того, в присутствии металлов в ПАН при термообработке могут формироваться сложные углеродные структуры, существенным образом влияющие на свойства получаемых нанокompозитов.

Процесс синтеза нанокompозитов на основе ПАН состоит из двух основных этапов: подготовки и пиролиза ПР. Схема получения металл-углеродных нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН приведена на рис. 1.

Для синтеза металлоорганических ПР использовали: ПАН ($M_n = 150 - 200$ тыс. ат. ед.), ацетилацетонат железа (III) ($C_{15}H_{21}FeO_6$)-Fe_{ac,ac}, ацетат кобальта (II) четырехводный ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)-Co_{ac}. В качестве растворителя применяли диметилформамид.

Для получения нанокompозитов FeCo/C ПР подвергали ступенчатому ИК-нагреву (нагрев до 150 °С, выдержка — 15 мин; нагрев до 200 °С, выдержка — 15 мин; нагрев до необходимой температуры (500 – 900 °С), выдержка — 5 мин). Нагрев проводили в инертной атмосфере (Ar, скорость нагрева — 50 °С/мин).

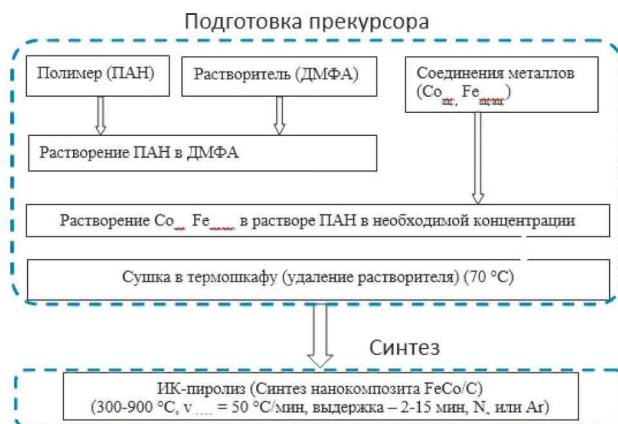


Рис. 1. Схема процесса получения нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН

Fig. 1. Scheme of the process for obtaining FeCo/C nanocomposites based on PAN

В процессе ИК-пиролиза ПАН и формирования углеродной матрицы на его основе выделяется значительное количество газообразных продуктов (включая H_2 , NH_3 , CO) — восстановителей для соединений металлов. Поскольку выделение газообразных восстановителей происходит в твердой фазе по месту присутствия солей металлов, то их восстановление также осуществляется в твердой фазе полимера (*in situ*), причем в процессе восстановления могут участвовать атомарный водород и иные радикалы, образующиеся за счет деструкции основной полимерной цепи при ИК-нагреве.

Анализ результатов РФА (рис. 2) показал, что при температуре синтеза 600 – 800 °С во всех случаях наблюдаются четко выраженные рефлексы сплава FeCo ($2\theta = 45, 65,3, 82,7, 99,4, 117^\circ$).

Расчеты параметра решетки показали, что состав наночастиц сплава FeCo соответствует $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ при $T_{\text{синт}} = 800$ °С. Кроме того, с ростом температуры синтеза наблюдается увеличение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов наночастиц с 8 до 19 нм. Средние размеры наночастиц и ОКР практически совпадают (табл. 2).

С повышением $T_{\text{синт}}$ наблюдается также рост интенсивности пика ($2\theta = 29^\circ$), отвечающего углеродной матрице нанокompозита, что связано с графитизацией и формированием ее нанокристаллической структуры. Средний размер кристаллитов матрицы увеличивается с ростом $T_{\text{синт}}$ от ~2 – 3 до ~4 – 5 нм в исследуемом интервале температур. Это существенным образом сказывается на магнитных, электромагнитных и радиопоглощающих свойствах нанокompозитов.

Комплексные значения магнитной и диэлектрической проницаемостей определяли резонаторным методом на прямоугольном многомодовом

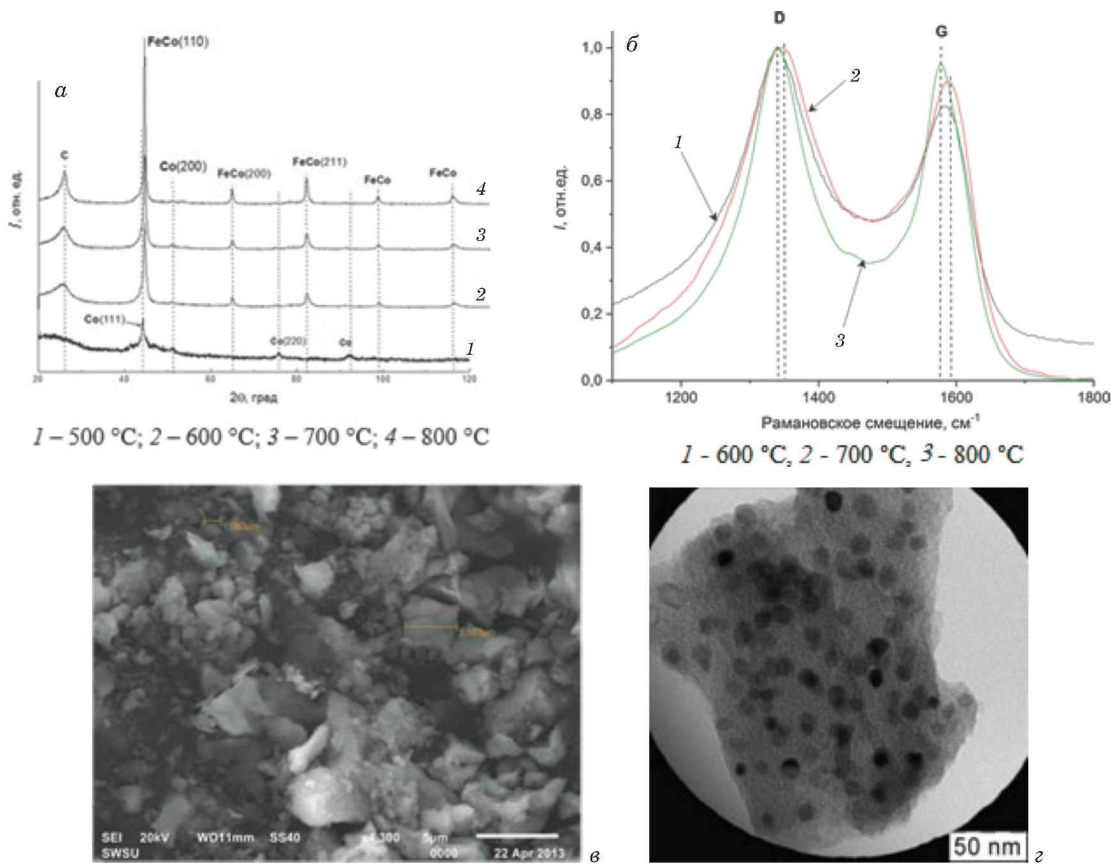


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и приведенные КР-спектры (б) нанокompозитов FeCo/C (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ масс., CrKa), синтезированных при различных температурах, СЭМ (в) и ПЭМ (г) нанокompозита FeCo/C (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ масс., $T_{синт} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns (a) and Raman spectra (b) of FeCo/C nanocomposites patterns (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ wt., CrKa) synthesized at different temperatures, SEM (c), and TEM (d) of the FeCo/C nanocomposite (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ wt., $T_{synt} = 700^{\circ}\text{C}$)

вом резонаторе. В качестве СВЧ-генератора и индикатора использовали векторный анализатор цепей E 8363 B (Agilent Technologies). Измерения проводили на уплотненных порошках нанокompозитов сопоставимого гранулометрического состава без использования пластификаторов.

На рис. 3 представлены результаты измерения комплексной проницаемости нанокompози-

тов в зависимости от содержания металлов и температуры синтеза [18]. Отметим, что спектры магнитной проницаемости отражают резонансный тип колебания магнитной системы под вынуждающим воздействием ЭМИ. Резонансный тип взаимодействия относится к добротным системам, поэтому имеет относительно небольшую ширину резонансной линии.

Таблица 2. Характеристики фазового и химического состава нанокompозитов FeCo/C

Table 2. Characteristics of the phase and chemical composition of FeCo/C

Температура синтеза, $^{\circ}\text{C}$	Соотношение металлов, %		Содержание металлов, % масс.	Металлические фазы	Период решетки, нм	Средний размер наночастиц, нм	Средний размер ОКР, нм
	Fe	Co					
400	49	51	19,5	ГЦК-Co, ОЦК-Fe,	0,3613	8	7
500	48,5	51,5	19,3	ГЦК-Co, ОЦК-Fe	0,3549 0,2838	10	8 8
600	49,2	50,8	19,4	ОЦК-FeCo	0,2845	13	9
700	48,3	51,7	18,4	ОЦК-FeCo	0,2843	15	13
800	48,6	51,4	18,6	ОЦК-FeCo	0,2846	18	16
900	49,2	50,8	18,3	ОЦК-FeCo, γ -(Fe, C)	0,2848	21	19

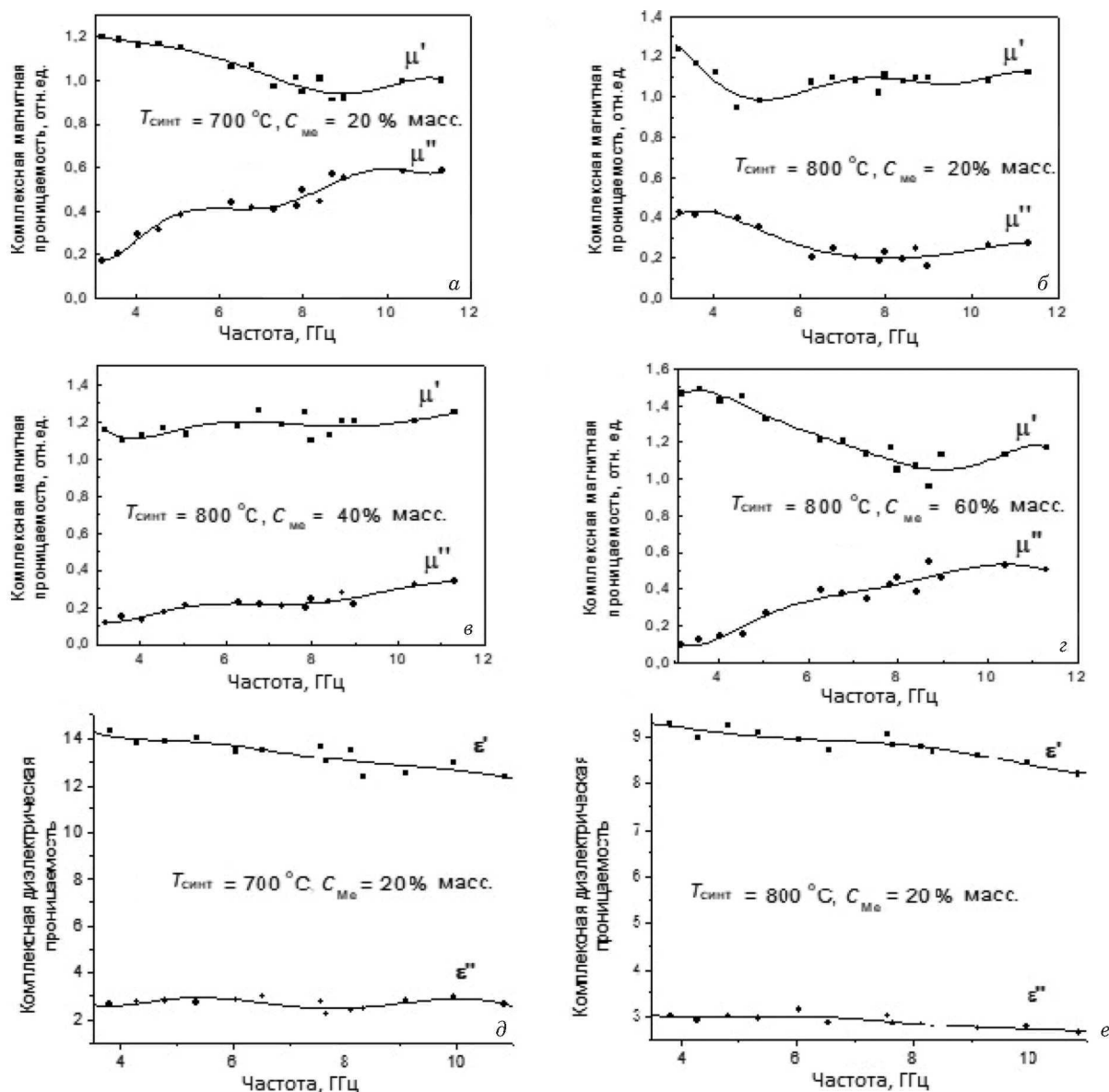


Рис. 3. Частотные зависимости комплексных магнитной μ (а – г) и диэлектрической ϵ проницаемостей (д, е) нанокмпо- зитов FeCo/C

Fig. 3. Frequency dependences of the complex magnetic μ (а – d) and dielectric ϵ permittivity (е, f) of FeCo/C nanocomposites

Полученные зависимости демонстрируют, что состав и оптимальное распределение по размерам с точки зрения ЕФМР для наночастиц FeCo достигаются при $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ и концентрации металлов в ПР 20 % масс. При этом магнитные потери сравнимы с нанокмполитом FeCo/C, полученным при 800°C и концентрации металла 60 % масс. Вместе с тем видно, что с повышением температуры синтеза и концентрации металлов происходит небольшой рост действительной части магнитной проницаемости.

С ростом $T_{\text{синт}}$ максимум магнитных потерь смещается в высокочастотную область, тогда как увеличение концентрации металлов приводит к

повышению значений магнитных потерь без изменения полосы частот. По-видимому, такая зависимость связана с размерами и составом наночастиц сплава, так как с увеличением температуры синтеза и концентрации металлов возрастает средний размер наночастиц и происходит уширение распределения наночастиц по размерам, что проявляется в повышении намагниченности и, соответственно, росте магнитных потерь, но приводит к смещению частоты ЕФМР.

Кроме того, исследования показали, что с ростом $T_{\text{синт}}$ наблюдается уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости при росте тангенса диэлектрических потерь (рис. 4).

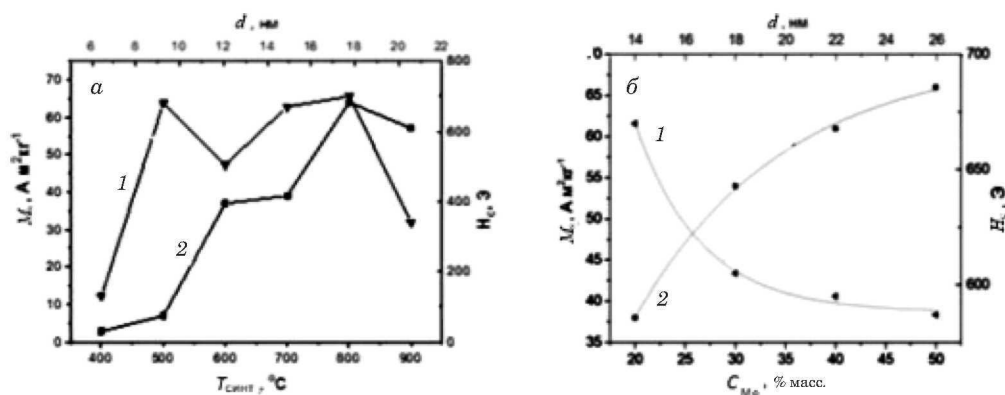


Рис. 6. Зависимости коэрцитивной силы H_c (1) и удельной намагниченности M_s (2) нанокмпозитов FeCo/C от температуры синтеза $T_{\text{синт}}$ (а) и концентрации металлов C_{Me} (б) при различном среднем размере частиц d

Fig. 6. Dependences of the coercive force H_c (1) and specific magnetization M_s (2) of FeCo/C nanocomposites on the synthesis temperature $T_{\text{синт}}$ (а) and metal concentration C_{Me} (б) for different average particle sizes d

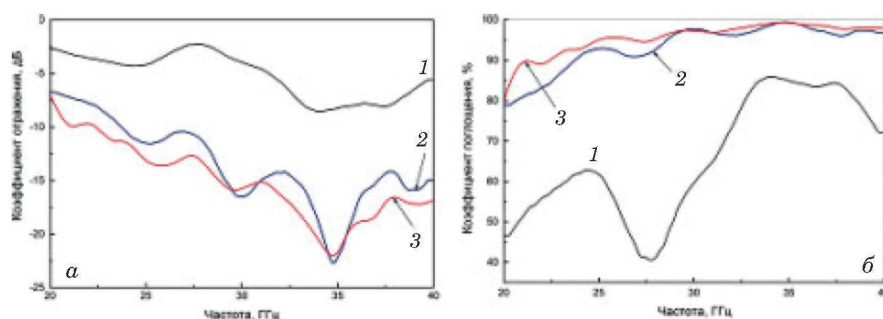


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения при отражении (а) и поглощении (б) волны для нанокмпозитов FeCo/C: 1 — ПР Fe_f – Co_{ac}/ПАН (700 °С, 40 % масс. Me); 2 — ПР Fe_f – Co_{ac}/ПАН (800 °С, 20 % масс. Me); 3 — ПР Fe_{ac,ac} – Co_{ac}/ПАН (800 °С, 20 % масс. Me)

Fig. 7. Frequency dependences of the reflection coefficient upon reflection (а) and absorption (б) of the wave for FeCo/C nanocomposites: 1 — Fe_f – Co_{ac}/PAN precursor (700°C, 40 %wt. Me); 2 — Fe_f – Co_{ac}/PAN precursor (800°C, 20 %wt. Me); 3 — Fe_{ac,ac} – Co_{ac}/PAN precursor (800°C, 20 %wt. Me)

Это связано с интенсификацией процесса рекристаллизации матрицы, ее углубленной карбонизацией, с формированием более упорядоченной графитоподобной кристаллической фазы, а также анизотропных углеродных структур в матрице, включая графитовые оболочки на наночастицах FeCo.

Потери на отражение рассчитывали в области частот ЕФМР по результатам измерения комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей по стандартной методике [18]. Оптимальную толщину определяли при фиксированной частоте в области максимума мнимой составляющей магнитной проницаемости, т.е. в максимуме поглощения, реализованного за счет магнитных свойств нанокмпозитов FeCo/C. Выявили, что для нанокмпозитов, синтезированных при различных условиях, толщина различна.

На рис. 5 представлен расчет коэффициента отражения с учетом толщины.

Видно, что наименьшим отражением при оптимальной толщине и концентрации металлов 40 % масс. обладает нанокмпозит, синтезированный при 800 °С. Отметим, что для материалов, полученных при такой температуре, эффективное функционирование ($RL < -10$ дБ) наблюдается в высокочастотной области, а максимум лежит вне области частот измерительной системы.

Магнитные свойства нанокмпозитов определяются размером и составом наночастиц, которые в свою очередь зависят от температуры синтеза и исходной концентрации металлов в ПР. На рис. 6 приведены зависимости магнитных характеристик нанокмпозитов FeCo/C от температуры синтеза $T_{\text{синт}}$, концентрации металлов C_{Me} и размера наночастиц d .

В данном случае рост удельной намагниченности определяется увеличением относительного содержания ферромагнитного сплава по отношению к матрице и среднего размера наночастиц

FeCo. При этом наблюдается также уменьшение значений коэрцитивной силы H_c для образцов нанокомпозитов, содержащих большее количество металла, что связано с ростом среднего размера наночастиц. Отметим, что максимум H_c для сплава FeCo достигается при размере частиц 12 – 15 нм. Для нанокомпозитов FeCo/C с ростом концентрации металлов в ПР от 20 до 50 % масс. средний размер наночастиц увеличивается с 14 до 26 нм, что приводит к снижению значений H_c .

На рис. 7 представлены результаты исследования радиопоглощающих свойств нанокомпозитов в высокочастотной области (измерения проводили в коаксиально-волновом переходе).

Установлено, что коэффициент отражения в диапазоне частот 25 – 40 ГГц не превышает –12 дБ, при этом поглощение составляет более 90 %.

Заключение

Проведенные исследования показали перспективность использования металл-углеродных нанокомпозитов FeCo/C на основе ПАН в качестве материалов для создания поглотителей СВЧ-излучения. Кроме того, анализ частотных зависимостей комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей нанокомпозитов FeCo/C от концентрации металлов в ПР и температуры синтеза выявил, что состав и оптимальное распределение наночастиц по размерам достигается при $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ и $C_{\text{мет}} = 20\%$ масс. Коэффициент отражения в диапазоне частот 25 – 40 ГГц не превышает –12 дБ. При этом поглощение составляет более 90 %.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Sun X., He J., Li G., et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties / *Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1. P. 765 – 777. DOI: 10.1039/C2TC00159D
2. Zhao B., Fan B., Shao G., et al. Investigation on the electromagnetic wave absorption properties of Ni chains synthesized by a facile solvothermal method / *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 307. P. 293 – 300. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.029
3. Wang Y., Chen D., Yin X., et al. Hybrid of MoS₂ and Reduced Graphene Oxide: A Lightweight and Broadband Electromagnetic Wave Absorber / *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 26226 – 26234. DOI: 10.1021/acsami.5b08410
4. Yan L. G., Wang J. B., Han X. H., et al. Enhanced microwave absorption of Fe nanoflakes after coating with SiO₂ nanoshell / *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 095708. DOI: 10.1088/0957-4484/21/9/095708
5. Zhang X., Dong X., Huang H., et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules / *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 053115. DOI: 10.1063/1.2236965
6. Chen Y. H., Huang Z. H., Lu M. M., et al. 3D Fe₃O₄ nanocrystals decorating carbon nanotubes to tune electromagnetic properties and enhance microwave absorption capacity / *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 12621 – 12625. DOI: 10.1039/C5TA02782A
7. Zhuo R., Feng H., Liang Q., et al. Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs / *Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 185405. DOI: 10.1088/0022-3727/41/18/185405
8. Zhao B., Fan B., Shao G., et al. Investigation on the electromagnetic wave absorption properties of Ni chains synthesized by a facile solvothermal method / *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 307. P. 293 – 300. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.029
9. Qiu X., Wang L., Zhu H., et al. Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on walnut shell-derived nano-porous carbon / *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 7408 – 7418. DOI: 10.1039/C7NR02628E
10. Wang X., Gong R., Luo H., et al. Microwave properties of surface modified Fe – Co – Zr alloy flakes with mechanochemically synthesized polystyrene / *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 761 – 764. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.037
11. Yan L., Wang J., Han X., et al. Enhanced microwave absorption of Fe nanoflakes after coating with SiO₂ nanoshell / *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 095708. DOI: 10.1088/0957-4484/21/9/095708
12. Zhang X., Dong X., Huang H., et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules / *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 053115. DOI: 10.1063/1.2236965
13. Liu X. G., Qu Z. Q., Geng D. Y., et al. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles / *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 891 – 897. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.011
14. Sun X., He J., Li G., et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties / *Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1. P. 765 – 777. DOI: 10.1039/C2TC00159D
15. Zhang X., Dong X., Huang H., et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules / *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 053115. DOI: 10.1063/1.2236965
16. Matsumoto M., Miyata Y. Thin electromagnetic wave absorber for quasi-microwave band containing aligned thin magnetic metal particles / *IEEE Trans. Magn.* 1997. Vol. 33. P. 4459. DOI: 10.1109/20.649882
17. Meng X., Wan Y., Li Q., et al. The electrochemical preparation and microwave absorption properties of magnetic carbon fibers coated with Fe₃O₄ films / *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 10808 – 10814. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.108
18. Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G., et al. Synthesis, magnetic and electromagnetic properties of FeCo/C nanocomposites / *Zh. Neorg. Khimii*. 2017. Vol. 62. N 11. P. 1507 – 1514 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0044457X17110137
19. Yang J., Cui C., Yang W., et al. Electrochemical fabrication and magnetic properties of Fe₇Co₃ alloys nanowire array / *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 2379 – 2383. DOI: 10.1007/s10853-010-5085-0
20. Wang Y., Sun Y., Zong Y., et al. Carbon nanofibers supported by FeCo nanocrystals as difunctional magnetic/dielectric composites with broadband microwave absorption performance / *J. Alloy. Compd.* 2020. Vol. 824. P. 153980. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153980
21. Li D., Zhang B., Liu W., et al. Tailoring the input impedance of FeCo/C composites with efficient broadband absorption / *Dalton trans.* 2017. Vol. 46. P. 14926. DOI: 10.1039/C7DT02840G
22. Chokprasombat K., Harding P., Pinitsoontorn S., et al. Morphological alteration and exceptional magnetic properties of air-stable FeCo nanocubes prepared by chemical reduction method / *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2014. Vol. 396. P. 228 – 233. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.06.042
23. Zhang Y., Wang P., Wang Y., et al. Synthesis and excellent electromagnetic wave absorption properties of parallel aligned FeCo/C core-shell nanoflake composites / *J. Mater. Chem. C*. 2015. Vol. 3. P. 10813. DOI: 10.1039/C5TC02146D
24. Nautiyal P., Seikh Md. M., Lebedev O., et al. Sol-gel synthesis of FeCo nanoparticles and magnetization study / *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2015. Vol. 377. P. 402 – 405. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.157
25. Ang K., Alexandrou L., Mathur N., et al. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles

- les produced by arc discharge in de-ionized water / *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. P. 520. DOI: 10.1088/0957-4484/15/5/020
26. **Afghahi S. S., Shokuhfar A. S.** Two-step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo/C core-shell nanostructure / *J. Magnetism and Magnetic materials*. 2014. P. 37 – 44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.06.040
 27. **Ibrahim E., Silke Hampel, Wolter A., et al.** Superparamagnetic FeCo and FeNi Nanocomposites Dispersed in Submicrometer-Sized C Spheres / *J. Physical Chemistry*. 2012. Vol. 116. P. 22509 – 22517. DOI: 10.1021/jp304236x
 28. **Liu Q., Cao B., Feng C., et al.** High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles / *Compos. Sci. Technol.* 2012. P. 1632 – 1636. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.06.022
 29. **Yang Y., Qia S., Wang J.** Preparation and microwave absorbing properties of nicel-coated graphite nanosheet with pyrrole via *in situ* polymerization / *J. Alloys Comp.* 2012. P. 114 – 121. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.136
 30. **Zhao D., Zhang J., Li X., et al.** Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co Filled carbon nanotubes / *J. Alloys Comp.* 2010. Vol. 505. P. 712 – 716. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.06.122
 31. **Zhang T., Huang D., Yang Y., et al.** Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance / *Mater. Sci. Eng. B*. 2013. Vol. 178. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.mseb.2012.06.005
 32. **Wang B., Zhang J., Wang T., et al.** Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni/Ni₂O₃ core-shell particles / *J. Alloys Comp.* 2013. Vol. 567. P. 21 – 25. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.028
 33. **Xiang J., Zhang X., Ye Q., et al.** Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption / *Mater. Res. Bull.* 2014. P. 589 – 595. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.09.032
 34. **Li X., Huang C., Wang Z., et al.** Enhanced electromagnetic wave absorption of layered FeCo/carbon nanocomposites with a low filler loading / *J. Alloys Comp.* 2021. Vol. 879. P. 160465. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160465
 35. **Liu D., Qiang R., Du Y., et al.** Prussian blue analogues derived magnetic FeCo alloy/carbon composites with tunable chemical composition and enhanced microwave absorption / *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 514. P. 10 – 20. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.12.013
 36. **Karpenkov D. Y., Muratov D. G., Kozitov L. V., et al.** Infra-red heating mediated synthesis and characterization of FeCo/C Nanocomposites / *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2017. Vol. 429. P. 94 – 101. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.01.008
 37. **Vasilev A. A., Dzidziguri E. L., Muratov D. G., et al.** Fe – Co metal-carbon nanocomposite based on ir-pyrolized polyvinyl alcohol / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 91. N 5. P. 926 – 930. DOI: 10.1134/S0036024417050284
 38. **Vasilev A. A., Muratov D. G., Bondarenko G. N., et al.** Synthesis of iron and cobalt nanoparticles in an ir-pyrolyzed chitosan matrix / *Phys. Chem.* 2018. Vol. 92. N 10. P. 2009 – 2014. DOI: 10.1134/S0036024418100369
 39. **Rahaman M., Ismail A., Mustafa A.** A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber / *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92. P. 1421 – 1432. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2007.03.023
 40. **Chu W., Wang Y., Du Y., et al.** FeCo alloy nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for enhanced microwave absorption / *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 13636 – 13649. DOI: 10.1007/s10853-017-1439-1
 41. **Chu W., Tian C., Wang Y., et al.** Performance vs convenience of magnetic carbon-metal nanocomposites: a low-cost and facile citrate-derived strategy for FeCo alloy/carbon composites with high-performance microwave absorption / *Comments Inorg. Chem.* 2017. Vol. 37. P. 301 – 326. DOI: 10.1080/02603594.2017.1374257
 42. **Liu X., Geng D., Ma S., et al.** Electromagnetic-wave absorption properties of FeCo nanocapsules and coral-like aggregates self-assembled by the nanocapsules / *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. 064319 DOI: 10.1063/1.2982411
 43. **Ding L., Huang Y., Liu X., et al.** Broadband and multilayer core-shell FeCo/C/mSiO₂ nanoparticles for microwave absorption / *J. Alloy. Comp.* 2020. Vol. 812. P. 152168. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152168
 44. **Wang C., Wang N., Han X., et al.** Core-shell FeCo/carbon nanoparticles encapsulated in polydopamine-derived carbon nanocages for efficient microwave absorption / *Carbon*. 2019. Vol. 145. P. 701 – 711. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.082

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics: strength,
durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-46-55>**ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ДЕГРАДАЦИИ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ
ВОЛОКНАМИ, ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**

© Сергей Викторович Панин^{1,2*}, Алексей Алексеевич Богданов^{1,2},
Павел Степанович Любутин¹, Александр Вячеславович Еремин^{1,2},
Дмитрий Геннадьевич Буслович¹, Антон Викторович Бяков¹,
Иван Сергеевич Шилько³

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, просп. Академический, д. 2/4;
*e-mail: svp@ispms.ru

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 30.

³ Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Б, Беларусь, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32, а.

*Статья поступила 18 апреля 2022 г. Поступила после доработки 26 мая 2022 г.
Принята к публикации 28 июня 2022 г.*

Цель работы — изучение процесса усталости в композитах на основе полиимида, армированных коротким углеродным волокном. Для этого использованы параметры петель механического гистерезиса, такие как площадь петли, секущий и динамический модули, установленные в ходе циклических испытаний. Петли гистерезиса получены посредством разработанного аппаратно-программного комплекса, в основе которого лежит оптический метод определения деформации на основе корреляции цифровых изображений (DIC). Описаны методики расчета модулей и параметров петель механического гистерезиса. Представлены результаты их оценки, а также экспериментальные данные по усталостному поведению композитов на основе полиимида, армированных короткими углеродными волокнами. Показано, что важной количественной мерой, отражающей различия в усталостном поведении исследованных композитов, является величина потерь энергии на гистерезис. Для композита с карбонизированными волокнами потери за цикл составили 35 кДж/м³, тогда как для композита с графитизированными волокнами — 23 кДж/м³, что на 34 % меньше. При этом долговечность последнего была в ~40 раз ниже. В ходе циклических испытаний наблюдалось снижение как секущего модуля (до 11 %), так и динамического модуля (до 3,5 %). У композита с карбонизированными волокнами, обладающего большей долговечностью, снижение было в два раза больше. Таким образом, оценка петель механического гистерезиса по параметрам секущего и динамического модулей, а также площади, получаемая методом DIC, может быть эффективно использована для интерпретации отличия усталостных характеристик на стадии накопления рассеянных повреждений. Однако это не позволяет однозначно прогнозировать остаточную долговечность. Решение данной задачи требует проведения дальнейших системных исследований с использованием подходов механики разрушения.

Ключевые слова: метод корреляции цифровых изображений; петля гистерезиса; полимерный композит; циклическое нагружение; механические свойства; полиимид; углеродные волокна; адгезия.

**OPTICAL STRAIN MEASUREMENT TECHNIQUE FOR ESTIMATING
DEGRADATION OF THE PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED
POLYMER COMPOSITES UNDER CYCLIC LOADING**

© Sergey V. Panin^{1,2*}, Alexey A. Bogdanov^{1,2}, Pavel S. Lyubutin¹, Alexander V. Eremin^{1,2}, Dmitry G. Buslovich¹, Anton V. Byakov¹, Ivan S. Shil'ko³

¹ Institute of Strength Physics and Materials SB RAS, 2/4, Akademicheskii prosp., Tomsk, 634055, Russia;
*e-mail: svp@ispms.ru

² National Research Tomsk Polytechnic University, 30, prosp. Lenina, Tomsk, 634050, Russia.

³ Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, 32^a, ul. Kirova, Gomel, 246050, Belarus.

Received April 18, 2022. Revised May 26, 2022. Accepted June 28, 2022.

The goal of the study is the fatigue process in polyimide-based composites reinforced with short carbon fibers. Parameters of mechanical hysteresis loops such as the loop area, secant and dynamic moduli were used in the study. Hysteresis loops were constructed using the developed hardware and software system based on the optical method of strain measurements using a digital image correlation (DIC) technique. Methods for calculating the moduli and the parameters of mechanical hysteresis loops is considered. The results of their evaluation and the experimental data on the fatigue behavior of polyimide-based composites reinforced with short carbon fibers are presented. It is shown that an important quantitative measure of the differences in the fatigue behavior of the studied composites is the hysteresis induced energy loss. For a composite with carbonized fibers, the energy loss level per cycle is 35 kJ/m³, whereas for a composite with graphitized fibers it is 34% lower (23 kJ/m³). At the same time, the fatigue durability of the latter is ~40 times lower. A decrease both in the secant modulus (up to 11%) and the dynamic modulus (up to 3.5%) was observed in cyclic tests. However, the reduction was twice as much in a composite with carbonized fibers possessing a longer durability. Thus, the DIC-based estimation of mechanical hysteresis loops by the parameters of the secant and dynamic moduli, as well as the loop area can be successfully used to interpret the difference in the fatigue characteristics at the stage of scattered damage accumulation, whereas an unambiguous prediction of the residual life appeared impossible. The problem requires further systematic studying using approaches of the fracture mechanics.

Keywords: digital image correlation method; hysteresis loop; polymer composite; cyclic load; mechanical properties; polyimide; carbon fibers; adhesion.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), обладая рядом важных физико-механических характеристик, являются объектом пристальных исследований, в том числе с применением метода Digital Image correlation (DIC). В частности, авторы работ [1 – 4] изучали слоистые волоконно(ткане)-армированные полимерные композиты. Известно, что слоистые армированные ПКМ ориентированы на значительные нагрузки (что обусловлено высокими прочностными свойствами армирующих слоев), а их разрушение определяется существенным различием свойств слоев как на межфазных, так и на межслоевых границах раздела. Одновременно волоконно-армированные слоистые ПКМ (ламинаты) обладают крайне низкой пластичностью, что существенно ограничивает применимость для их исследований метода DIC. Основные публикации в этой области посвящены классификации повреждений, а также анализу полей деформаций на этапах, предшествующих разрушению [5 – 7].

В случае дисперсно-наполненных ПКМ материал матрицы составляет большую часть объема композита, а нагружение проводится при напряжениях, сопоставимых с ее прочностными свойствами. Поскольку полимерная матрица обладает способностью к пластическому деформированию, на диаграммах циклического нагружения наблюдаются петли механического гистерезиса [8]. Традиционно их регистрируют по данным силоизмерителя испытательной машины и датчика перемещения. Расчет параметров петель механического гистерезиса позволяет получить оценку, в частности, изменения модуля (жесткости) либо

развития поврежденности (по данным площади петель). Однако, как и в ламинатах, в дисперсно-наполненных ПКМ выявить и количественно охарактеризовать развитие локализации деформации не удается [9] вплоть до начала развития выраженных несплошностей (трещин) по полям деформаций.

Для контроля степени повреждения металлов применяют различные акустические и магнитные методы неразрушающего контроля [10], которые малоприменимы для подобных исследований полимерных дисперсно-наполненных композитов. Петли механического гистерезиса, характерные для циклического нагружения, могут менять свою форму и параметры в зависимости от структурного состояния материала, что позволяет использовать их для оценки развития повреждений. Площадь петель гистерезиса [11] и динамический модуль [12] использовали многие исследователи для анализа процессов, развивающихся в материалах при циклическом нагружении. Для оценки дефектности, формирующейся при усталостных испытаниях, большинство из них применяло величину снижения модуля, но не изменение площадей петель гистерезиса.

Всестороннее исследование, основанное на применении параметров механического гистерезиса в координатах перемещение-нагрузка, представлено в [13]. При этом параметры петель гистерезиса измеряли по показаниям тензодатчиков. В работе [14] подчеркнуто, что не только площадь, но и изменение формы петель гистерезиса отражают развитие процессов накопления повреждений. Однако некоторые исследователи считают, что площадь петель зависит только от

частоты циклического нагружения, т.е. фактически от скоростной способности материала к развитию релаксационных процессов [15]. В [16] показано, что изменение петель гистерезиса происходит в течение первых 10 % времени от полной наработки (до разрушения). Считается, что вязкоупругие потери из-за гистерезиса включают диссипацию энергии как на тепловыделение, так и на структурные изменения, вызванные приложением циклических нагрузок [17].

Большинство моделей, описывающих эволюцию гистерезисного поведения при циклических нагрузках, основаны на феноменологических подходах и разработаны для слоистых композитов. Механизмы накопления повреждений в этих методах не учитывались, хотя для оценки их уровней использовались соответствующие показатели поврежденности (усталостная жесткость, усталостная прочность, остаточная прочность и т.д.). Эти показатели зависят от многих факторов, включая уровень прикладываемой нагрузки, режим усталости, уровень текущей наработки, частоту циклирования, условия окружающей среды [18] и пр. В [19] показано, что при испытаниях на усталость не наблюдается ни механической, ни термодинамической циклической устойчивости. Это может быть вызвано неравномерным распределением деформации по объему образца и приводить к неравномерной диссипации энергии (гистерезису).

Для оценки изменений параметров петель, особенно при многоциклового усталости, необходима высокая точность определения деформации, например, за счет использования бесконтактного метода DIC. Он позволяет достичь точности определения деформации до 0,01 % [20]. Метод DIC использовали для построения петель гистерезиса при циклических испытаниях ненаполненных термопластов [19] и реактопластов [20]. Комбинирование методов DIC и инфракрасной термографии дает возможность определить энергию деформации, а также рассеянную и накопленную энергии. Энергия, рассеиваемая за цикл, всегда меньше механической энергии, которая связана с площадью петли гистерезиса [19]. Эта разница характеризует вклад накопленной энергии, связанной с микроструктурными изменениями. Таким образом, использование метода DIC для определения параметров петель механического гистерезиса — актуальная задача, требующая развития соответствующих аппаратно-программных средств, включая автоматизацию процесса циклических испытаний и регистрации оптических изображений.

Известно, что для высокопрочных инженерных полимеров и композитов на их основе при циклических испытаниях характерно хрупкое разрушение. При этом основное время наработки

занимает накопление рассеянных дефектов, а непосредственное зарождение и распространение трещины происходит за сравнительно короткий промежуток времени [21]. Для исследования накопления усталостных повреждений необходим параметр, чувствительный к структурным изменениям материала, который можно контролировать в ходе испытаний.

При циклическом нагружении полимеров и композитов на их основе образуется петля механического гистерезиса, отражающая количество энергии, затраченной на нагрев. Физическая природа этого тепловыделения объясняется внутренним межмолекулярным трением при деформировании материала [22]. Рассеянные дефекты, которые накапливаются в объеме материала при циклических испытаниях, выступают как концентраторы напряжений. Они приводят к локальным перегрузкам и изменяют характер отклика деформации на приложенную нагрузку. Это должно сопровождаться изменением формы и других параметров петли гистерезиса.

В данной работе предложено для дисперсного наполнения (армирования) одного и того же полимера использовать одинаковые по размеру и форме, но существенно отличные по прочности и модулю углеродные волокна. Это обеспечит различные как прочностные свойства композитов, так и их деформационное поведение в условиях циклического растяжения. Ожидается, что параметры петель будут отражать степень поврежденности ПКМ, что позволит прогнозировать их текущее механическое состояние.

Материалы и методы исследования

В состав аппаратно-программного комплекса для проведения усталостных испытаний входила сервогидравлическая машина Biss Nano (Бангалор, Индия), включающая силоизмеритель Biss Bi-06-103 15 kN (Бангалор, Индия). Последний был установлен в осевом направлении в верхней части силовой рамы. Для регистрации изображений поверхности использовали цифровую фотокамеру технического зрения PointGrey Grasshopper 50S5M (Point Grey Research® Inc., Канада) с матрицей Sony® ICX625 2/3" 2448 × 2048 CCD разрешением 5 мегапикселей при физическом размере сенсора 8,4 × 7,0 мм и размере пикселя 3,45 × 3,45 мкм. Необходимый уровень освещенности поверхности обеспечивал светодиодный осветитель Jinbei EF-100 LED Sun Light. Контроллер, подключенный к компьютеру через последовательный порт, использовался для управления испытательной машиной и камерой. Автомами разработано программное обеспечение для синхронизации съемки аппаратным триггером, управляемым с помощью ЭВМ с сервогидравли-

ческой испытательной машиной Biss Nano (рис. 1).

В качестве альтернативного оптическому методу оценки деформаций (DIC) использовали способ их определения контактным экстензометром Bi-06-304 с рабочей зоной 12,5 мм (BISS, Бангалор, Индия).

Для усталостных испытаний были выбраны следующие материалы:

ненаполненный термопластичный полиимид (ПИ); использован порошок марки SolverPI-Powder 1600 (Solver Polyimide Co., Китай) со средним размером частиц 16 мкм;

композит на основе ПИ, наполненный углеродными волокнами (10 % вес.) марки «УВИ-ПХО-12» (ИММС НАН Б, Гомель, Беларусь) диаметром 6 – 10 мкм, длиной 100 мкм, относящимися к классу карбонизированных (CCF);

композит на основе ПИ, наполненный подобными по размеру и форме волокнами (10 % вес.) марки «УВИ-ПХО-22» (ИММС НАН Б, Гомель, Беларусь), относящимися к классу графитизированных (GCF).

Согласно литературным данным, карбонизированные УВ относятся к высокопрочным, тогда как графитизированные УВ — к высокомодульным. В среднем прочность карбонизированных УВ в 1,5 раза выше, чем графитизированных, тогда как последние обладают в 1,5 раза более высоким модулем упругости [23 – 25].

Для обеспечения равномерности распределения волокон, а также предотвращения образования их агломерирования (что дополнительно препятствует проникновению матрицы внутрь агломератов) полимерный порошок и наполнители смешивали путем диспергирования компонентов в спирте с использованием ультразвуковой ванны «ПСБ-Галс 1335-05» (Центр ультразвукового оборудования «ПСБ-Галс», Москва). Время обработки составляло 3 мин, частота генератора — 22 кГц. После смешивания суспензию сушили в печи с принудительной вентиляцией при температуре 120 °С в течение 3 ч. Далее методом компрессионного спекания при давлении 15 МПа и температуре 370 °С с последующей скоростью охлаждения 2 °С/мин были изготовлены пластины размером 70 × 60 × 10 мм. Затем из них с помощью фрезерного станка вырезали образцы в форме двойной лопатки общей длиной 64 мм. Длина рабочей зоны образцов составляла 10 мм, площадь поперечного сечения — 3,2 × 3,2 мм. Требуемое качество поверхности образцов обеспечивали обработкой шкуркой зернистостью до 2000.

Структурные исследования проводили с использованием образцов с надрезами, механически разрушенных после охлаждения в жидком азоте (при $T = -197$ °С) в течение одного часа.

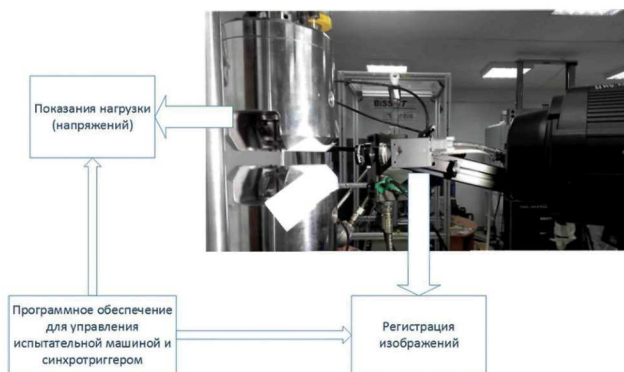


Рис. 1. Схема регистрации данных при проведении усталостных испытаний

Fig. 1. The data logging scheme for fatigue tests

Поверхности сколов использовали для характеристики распределения волокон и оценки общей структуры (строения) композита. На поверхность излома наносили пленку меди толщиной около 10 нм с использованием вакуумного испарителя «JEOL JEE-420» (JEOL USA, Inc., США). Съемки проводили на сканирующем электронном микроскопе «LEO EVO 50» (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Усталостные испытания проводили по стандарту ASTM E606 в режиме растяжения и контроля нагрузки в отнулевом цикле при $R (\sigma_{\min}/\sigma_{\max}) = 0$. Форма сигнала — синусоидальная, частота приложения нагрузки 1 Гц. Данные по нагрузке регистрировали в режиме реального времени, собирая их один раз в 10 мс (100 Гц).

Для оценки деформации методом DIC поверхности композитов фотографировали при первых 100 циклах нагружения. Затем изображения для расчета петель фиксировали через каждые 50 циклов; частота испытаний в процессе фоторегистрации составляла 0,05 Гц, в остальное время — 1 Гц. Съемка велась с частотой 5 Гц, что позволяло получать порядка 100 точек на одну петлю. Режим нагружения с указанием циклов фотографирования приведен на рис. 2.

Кривые усталости (кривые Вёллера) получали, подбирая амплитуду нагрузки таким образом, чтобы число циклов до разрушения находилось в диапазоне $10^2 - 10^6$ циклов. Для выявления различий в характере, а также параметрах петель гистерезиса двух композитов испытания проводили в режиме малоциклового усталости, где такие отличия наиболее выражены. Для этого был выбран уровень прикладываемой нагрузки, равный $\sim 0,7$ от предела прочности σ_b каждого из композитов — ПИ + CCF и ПИ + GCF (заметим, что предел прочности у обоих композитов практически одинаков).

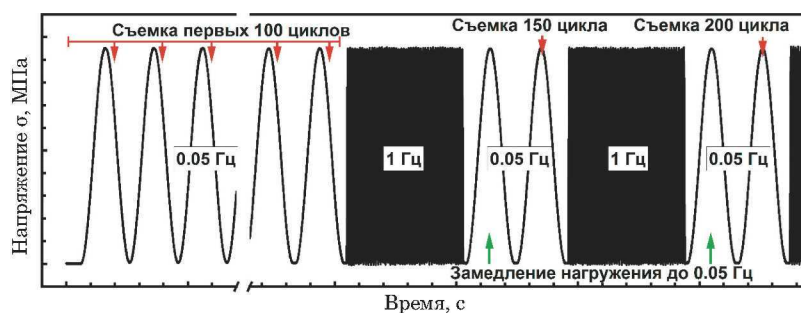


Рис. 2. Режим циклического нагружения

Fig. 2. The loading modes with the indication of capturing cycles

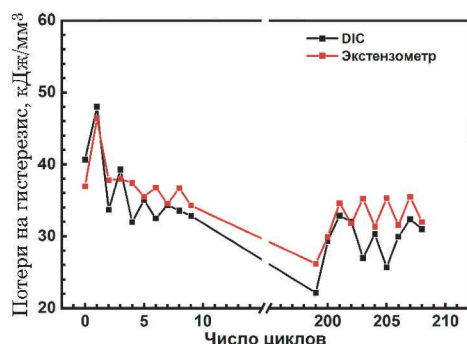


Рис. 3. Результаты модельного эксперимента по вычислению площади петель контактным экстензометром и методом DIC

Fig. 3. The results of the trial experiment on the calculation of the loop areas from the contact extensometer and the DIC method

Определяли следующие параметры петель механического гистерезиса: площадь, секущий модуль и динамический модуль. Площадь петли находили как разность интегралов двух частей петли, отражающих полупериоды нагрузки и разгрузки:

$$S = \int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} \sigma(\delta) d\delta - \int_{\delta_{\max}}^{\delta_{\min}} \sigma(\delta) d\delta, \quad (1)$$

где $\delta_{\min}$, $\delta_{\max}$ — величины деформации, соответствующие началу и концу цикла.

Динамический и секущий модули упругости определяли следующим образом:

$$E_{dyn} = \frac{\sigma_{\max}(\delta_{\max}) - \sigma_{\min}(\delta_{\min})}{\delta_{\max} - \delta_{\min}};$$

$$E_{sec} = \frac{\sigma(\delta_{\max})}{\delta_{\max}}, \quad (2)$$

Систему тестировали путем оценки параметров петель гистерезиса при модельном циклическом испытании в режиме контроля нагрузки. На

рис. 3 представлены графики изменения площади петель, построенные по данным деформации, полученной контактным экстензометром и бесконтактным методом DIC. Видно, что результаты определения деформации, которые впоследствии использовали для построения петель гистерезиса, методами экстензометрии и оптическими сопоставимы.

Обсуждение результатов

Согласно данным производителя [26] карбонизированные УВ (CCF) по сравнению с графитизированными имеют более шероховатую поверхность и значительно химически активнее за счет наличия на поверхности функциональных (кислородсодержащих) групп. Данные волокна обладают меньшим модулем упругости, но большей прочностью, а также вследствие более развитой поверхности — большей адгезией. Это согласуется с результатами испытаний на статическое растяжение композитов, представленными на рис. 4, а также в табл. 1.

Видно, что наибольшее значение модуля упругости имеет композит с графитизированными волокнами GCF; промежуточное — композит с карбонизированными УВ (CCF), а наименьшее — ненаполненный ПИ. В то же время у композита ПИ + 10 % GCF значительно меньше величина удлинения до разрушения. Таким образом, введение карбонизированных УВ обеспечило повышение прочностных свойств композита на 13 – 20 % при сохранении деформационных на исходном уровне. С другой стороны, введение графитизированных УВ при повышении прочностных свойств на 20 – 40 % обуславливало снижение деформационных на 17 – 48 % (см. табл. 1).

Результаты усталостных испытаний представлены на рис. 5 в логарифмических координатах. Видно, что максимальным сопротивлением усталости обладает ПИ-композит, наполненный карбонизированным УВ (CCF); существенно уступает ему ПИ-композит с графитизированными УВ (GCF), а также ненаполненный ПИ. Испол-

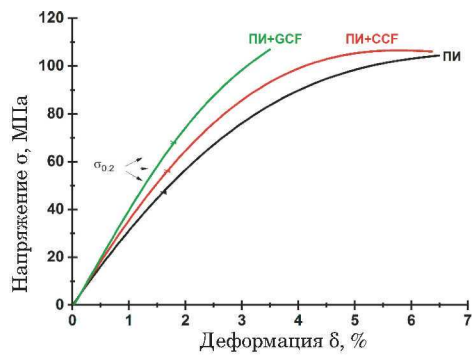


Рис. 4. Диаграммы растяжения дисперсно-армированных ПИ-композитов
Fig. 4. The loading diagrams for the dispersed-reinforced PI-based PCMs

зованные уровни нагрузок и числа циклов до разрушения приведены в табл. 2.

Сравнение усталостных свойств ненаполненного ПИ, а также композитов ПИ + CCF и ПИ + GCF проводили по характеру изменения и параметров их петель механического гистерезиса. На рис. 6 показаны петли, полученные при испытаниях с одинаковым уровнем приложенного циклического напряжения 74 МПа (~0,7σ_в). Видно, что ширина и площадь петель выше других у ненаполненного ПИ; меньшие значения характерны для композита ПИ + CCF, а низкие — для ПИ

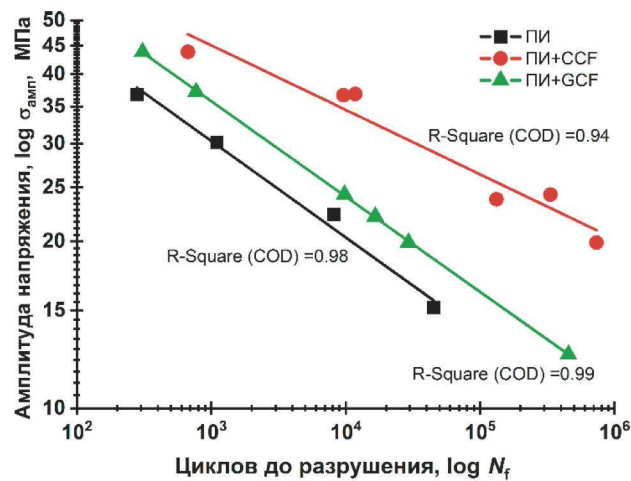


Рис. 5. Кривые усталости (Вёллера) дисперсно-армированных ПИ-композитов
Fig. 5. The fatigue (Wöhler) curves for the dispersed-reinforced PI-based PCMs

+ GCF. Это может быть связано в том числе с ростом модуля упругости в рассмотренных материалах по мере циклического нагружения. Так, вследствие низкого модуля упругости материал может испытывать больше деформации — более 2 % для ПИ + GCF (см. рис. 6, в), около 2 % для ПИ + CCF (см. рис. 6, б) и ниже 2 % для ненаполненного ПИ (см. рис. 6, а). Отметим, что в случае

Таблица 1. Механические свойства дисперсно-наполненных ПИ-композитов

Table 1. The mechanical properties of neat PI and the dispersed-reinforced PI-based composites

Материал	σ _в , МПа	δ, %	E, ГПа	σ _{0,2} , МПа	δ _{0,2} , %
ПИ	104 ± 3	6,6 ± 0,5	3,42 ± 0,21	46,9 ± 0,5	1,57 ± 0,1
ПИ + GCF	103 ± 21	3,4 ± 1,1	4,15 ± 0,3	67,5 ± 4,2	1,83 ± 0,07
Изменение, %					
	- 1	- 48	21	44	17
ПИ + CCF	108 ± 4	6,5 ± 0,8	3,88 ± 0,1	56,4 ± 7,1	1,65 ± 0,21
Изменение, %					
	4	- 1	13	20	5

Примечание. σ_{0,2} и δ_{0,2} — условный предел текучести 0,2 % и соответствующая ему деформация.

Таблица 2. Результаты усталостных испытаний дисперсно-армированных ПИ-композитов

Table 2. The result of fatigue tests for the dispersed-reinforced PI-based PCMs

σ _{амп} [*] , МПа	N _f (ПИ)	N _f (ПИ + CCF)	N _f (ПИ + GCF)
44	—	700 ± 200	300 ± 100
37	300 ± 150	10 700 ± 1500	800 ± 200
24	10 000 ± 1000	230 000 ± 140 000	13 000 ± 5000
20	—	733 000**	30 000 ± 8000
12	27 000**	—	453 710**

* σ_{амп} — амплитуда напряжения в цикле. ** Выход значений за базу испытаний.

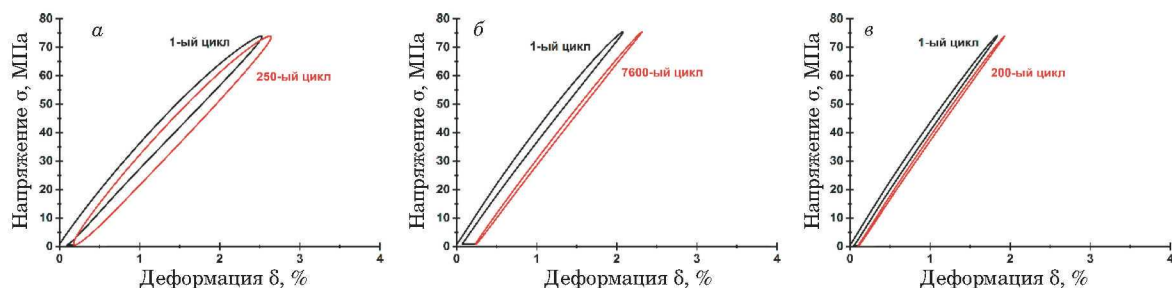


Рис. 6. Петли гистерезиса ненаполненного ПИ (а), ПИ-композита, наполненного карбонизированными УВ (б), графитизированными (в) УВ

Fig. 6. The mechanical hysteresis loops under the cyclic loading for: a) neat PI; b) PI-based PCMs filled with CCFs; and c) GCFs

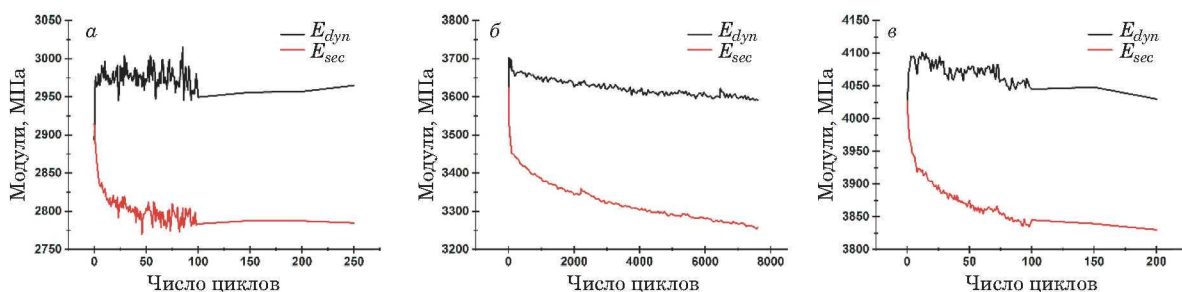


Рис. 7. Зависимости динамического и секущего модулей от величины циклической наработки ненаполненного ПИ (а), ПИ-композита, наполненного карбонизированными (б) и графитизированными (в) УВ

Fig. 7. The hysteresis loops (dynamic and secant modules) for: a) neat PI; b) PI-based PCMs filled with CCFs; and c) GCFs

ненаполненного ПИ площадь петли возрастает с ростом числа циклов, тогда как у композитов она наоборот убывает.

На рис. 7 представлены графики изменения динамического и секущего модулей в ходе циклического нагружения вплоть до разрушения. Для всех исследуемых материалов оба модуля с ростом числа циклов снижаются. Изменение секущего модуля связано с протеканием пластической деформации течения в циклически нагружаемом материале. Оно наиболее выражено на начальном этапе испытаний, однако после 100 циклов приложения нагрузки падение замедляется и выходит на линейный участок (с постоянной скоростью снижения вплоть до разрушения). В свою очередь динамический модуль зависит непосредственно от жесткости материала, которая должна снижаться с развитием повреждений, поскольку в том числе уменьшается и эффективное сечение образца. Снижение секущего модуля в ПИ + CCF на 200 МПа (5,5 %) происходит за первые 200 циклов; к моменту разрушения (~8000 циклов) модуль снижается еще на 200 МПа (в сумме на 11 %). В композите ПИ + GCF падение секущего модуля также составило ~200 МПа (4,7 %) за первые 200 циклов, после чего сразу последовало разрушение. Динамический модуль уменьшился на 50 (1,4 %) и 60

(1,5 %) МПа за первые 200 циклов у ПИ + CCF и ПИ + GCF соответственно. В случае композита ПИ + CCF снижение этого модуля продолжилось и далее и составило еще ~80 МПа (в сумме 3,5 %) на момент разрушения. По данному параметру ненаполненный полиимид демонстрирует схожее композитам поведение.

На рис. 8 показано изменение площади петель гистерезиса (отражающее диссипацию энергии) от числа циклов нагружения. Для ненаполненного ПИ параметр площади резко возрастает вначале, далее постепенно выходит на постоянное значение. Совершенно по-другому изменяется площадь петли для композитов ПИ + CCF и ПИ + GCF. Видно резкое снижение параметра за первые 5 – 10 циклов нагружения, после чего его значение стабилизируется и сохраняется вплоть до разрушения.

Для двух типов исследованных композитов выявлено важное отличие в величине потерь энергии на гистерезис. Для ненаполненного ПИ она составила 230 кДж/м³, а долговечность на данном уровне нагрузок — 250 циклов. Для композита ПИ + CCF установившийся уровень потерь за цикл — 35 кДж/м³, тогда как для ПИ + GCF — 23 кДж/м³, что на 34 % ниже. Вместе с этим долговечность у более жесткого композита ПИ + GCF снизилась в ~40 раз. Незадолго до

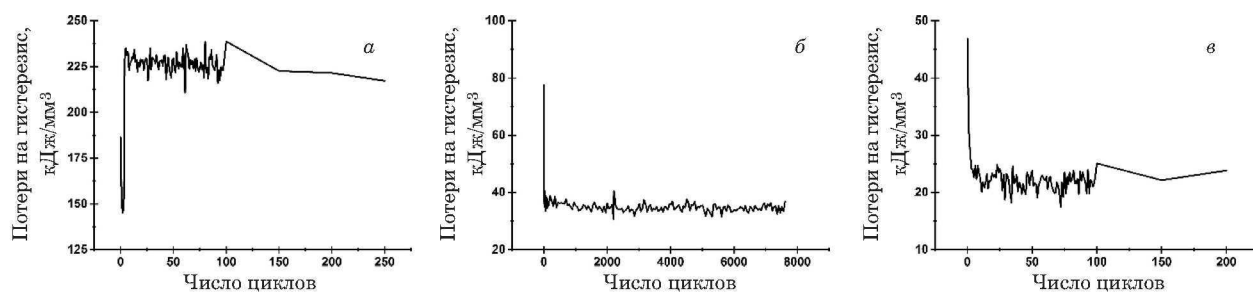


Рис. 8. Зависимости площади петель от величины циклической наработки неаполненного ПИ (*а*), ПИ-композита, наполненного карбонизированными (*б*) и графитизированными (*в*) УВ

Fig. 8. Dependences of the loop area versus the number of cycles during fatigue tests for: *a*) neat PI; *b*) for the PI-based PCMs filled with CCFs; and *c*) GCFs

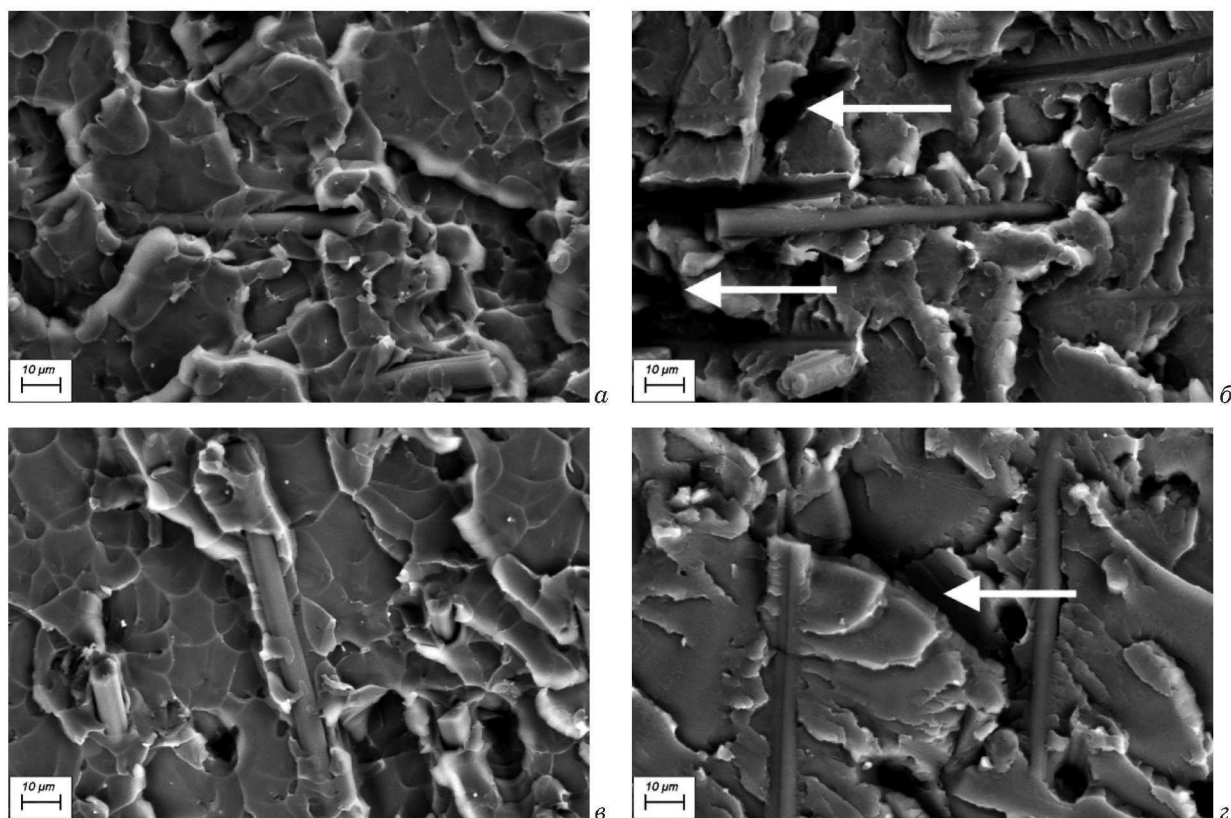


Рис. 9. РЭМ-фотографии поверхностей разрушения композитов ПИ + ССФ (*а, в*) и ПИ + GCF (*б, г*) после усталостных испытаний в режиме малоциклового (*а, б*) и многоциклового (*в, г*) усталости

Fig. 9. SEM-micrographs of the fracture surfaces of PI + CCF (*a, c*) and PI + GCF (*b, d*) PCMs after testing in the low- (*a, b*) and high-cycle fatigue (*c, d*) modes

разрушения у обоих композитов наблюдался некоторый рост площади петли, что совместно с развитием процесса диссипации тепла может быть связано с активным развитием повреждений и ростом трещины.

Таким образом, при введении УВ в полимер происходит резкое снижение (до 10 раз) площади петель гистерезиса. Однако усталостные свойства изменяются неоднозначно. Если при введении волокон ССФ долговечность резко возраста-

ет, то при введении GCF она остается на уровне неаполненного полиимида.

Анализ РЭМ-фотографий поверхностей сколов образцов (рис. 9), разрушенных после охлаждения в жидком азоте, показал, что волокна в объеме распределены равномерно, а их ориентация носит произвольный характер. Волокна полностью хорошо смачиваются материалом матрицы для обоих рассмотренных композитов, что свидетельствует об удовлетворительной адгезии.

Как отмечалось выше, при усталостном разрушении дисперсно-наполненных композитов стадия распространения трещины крайне непродолжительна, именно ее и отражают приведенные на рис. 9 фрактографические картины.

Результаты фрактографического анализа показали, что даже принципиально различные режимы усталости (мало- и многоциклового) не оказывают существенного влияния на характер разрушения — хрупкий. Однако для разных типов упрочняющих волокон рельеф полимерной матрицы выглядит по-разному: для более пластичного композита ПИ + ССФ характерен ячеистый фрактографический рельеф; в более жестком композите ПИ + GCF (см. рис. 9, б, г) выявляются микротрещины, а его фрактографический рельеф качественно можно характеризовать как более грубый.

С точки зрения анонсированной выше (по данным изготовителя) более развитой поверхности ССФ это никак не отражается на развитии разрушения: границы раздела между волокнами обоих типов и ПИ-матрицей выглядят подобно, а адгезию можно визуальным образом характеризовать как высокую (см. рис. 9). Таким образом, несмотря на некоторые визуальные фиксируемые отличия данные фрактографического анализа ни качественно, ни тем более количественно не позволяют определить причины наблюдаемых различий в усталостной прочности ПИ-композитов. Именно результаты анализа петель гистерезиса, полученные с использованием метода DIC, дают возможность убедительно объяснить фиксируемые отличия.

Заключение

В рамках усталостных испытаний композитов ПИ + ССФ и ПИ + GCF показано, что как динамический, так и секущий модули снижаются с ростом числа циклов. За первые 200 циклов секущий модуль более вязкого композита ПИ + ССФ снижается на 200 МПа; к моменту разрушения (~8000 циклов) его величина падает еще на 200 МПа. Секущий модуль более жесткого композита ПИ + GCF за первые 200 циклов снижается также на ~200 МПа, после чего следует разрушение.

Подобное поведение характерно и для динамического модуля, величина которого за первые 200 циклов снижается на 50 и 60 МПа для ПИ + ССФ и ПИ + GCF соответственно. Для более вязкого композита ПИ + ССФ снижение этого модуля продолжилось при дальнейших циклических испытаниях и составило еще ~80 МПа на момент разрушения.

Установлено, что для композитов ПИ + ССФ и ПИ + GCF изменения площадей петель гисте-

резиса в зависимости от числа циклов нагружения подобны. За первые шесть циклов нагружения наблюдалось резкое снижение параметра, после чего его значение оставалось практически постоянным вплоть до разрушения.

Показано, что важной количественной мерой, отражающей различия в усталостном поведении двух исследованных композитов, является величина потерь энергии на гистерезис. Для композита ПИ + ССФ уровень потерь за цикл составил 35 кДж/м³, тогда как для ПИ + GCF — 23 кДж/м³, что на 34 % ниже. При этом долговечность более жесткого композита ПИ + GCF снизилась в ~40 раз.

Таким образом, оценка петель механического гистерезиса по параметрам секущего и динамического модулей, а также площади, получаемая методом DIC, может быть эффективно использована для интерпретации отличия усталостных характеристик на стадии накопления рассеянных повреждений. Однако это не позволяет однозначно прогнозировать остаточную долговечность. Решение данной задачи требует проведения дальнейших системных исследований с использованием подходов механики разрушения.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010. Фрактографические исследования были выполнены в рамках проекта Российского научного фонда № 21-19-00741, <https://rscf.ru/project/21-19-00741>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES

1. Hugaas E., Echtermeyer A. T. Filament wound composite fatigue mechanisms investigated with full field DIC strain monitoring / Open Eng. 2021. Vol. 11. N 1. P 401 – 413. DOI: 10.1515/eng-2021-0041
2. Qiao Y., Salviato M. Micro-computed tomography analysis of damage in notched composite laminates under multi-axial fatigue / Compos. Part B Eng. 2020. Vol. 187. P 107789. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107789
3. Battams G. P., Dulieu-Barton J. M. Data-rich characterisation of damage propagation in composite materials / Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2016. Vol. 91. P 420 – 435. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.08.007
4. Boufaïda Z., Farge L., André S., et al. Influence of the fiber/matrix strength on the mechanical properties of a glass fiber/thermoplastic-matrix plain weave fabric composite / Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2015. Vol. 75. P 28 – 38. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.04.012
5. Kalteremidou K. A., Aggelis D. G., Hemelrijck D. Van, et al. On the use of acoustic emission to identify the dominant stress/strain component in carbon/epoxy composite materials / Mech. Res. Commun. 2021. Vol. 111. P 103663. DOI: 10.1016/j.mechrescom.2021.103663

6. **Broughton W. R., Gower M. R. L., Lodeiro M. J., et al.** An experimental assessment of open-hole tension-tension fatigue behaviour of a GFRP laminate / *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2011. Vol. 42. N 10. P 1310 – 1320. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.05.014
7. **Pannier Y., Foti E., Gigliotti M.** High temperature fatigue of carbon/polyimide 8-harness satin woven composites. Part I: Digital Image Correlation and Micro-Computed Tomography damage characterization / *Compos. Struct.* 2020. Vol. 244. P 112255. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112255
8. **Izzaty R. E., Astuti B., Cholimah N.** Fatigue of Structures and Materials / *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951 – 952 / Ed. Schijve J. Dordrecht. — Netherlands: Springer, 2009. P 5 – 24.
9. **Bokhoeva L. A., Baldanov A. B., Rogov V. E., Chermoshentseva A. S., Ameen T.** The effect of the addition of nanopowders on the strength of multilayer composite materials / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 8. P 42 – 50. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-8-42-50
10. **Khlybov A. A., Kabaldin Yu. G., Ryabov D. A., Anosov M. S., Shatagin D. A.** Study of the damage to 12Cr18Ni10Ti steel samples under low cycle fatigue using methods of nondestructive control / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 5. P 61 – 67. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-61-67
11. **Shrestha R., Simsiriwong J., Shamsaei N.** Mean strain effects on cyclic deformation and fatigue behavior of polyether ether ketone (PEEK) / *Polym. Test.* 2016. Vol. 55. P 69 – 77. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.08.002
12. **Berer M., Major Z., Pinter G., et al.** Investigation of the dynamic mechanical behavior of polyetheretherketone (PEEK) in the high stress tensile regime / *Mech. Time-Dependent Mater.* 2014. Vol. 18. N 4. P 663 – 684. DOI: 10.1007/s11043-013-9211-7
13. **Baxter T.** The development and application of the load-stroke hysteresis technique for evaluating fatigue damage development in composite materials. — Virginia Polytechnic Institute and State University, 1994. — 156 p.
14. **Ruggles-Wrenn M. B., Noomen M.** Fatigue of unitized polymer/ceramic matrix composites with 2D and 3D fiber architecture at elevated temperature / *Polym. Test.* 2018. Vol. 72. P 244 – 256. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.024
15. **Abbasnezhad N., Khavandi A., Fitoussi J., et al.** Influence of loading conditions on the overall mechanical behavior of polyether-ether-ketone (PEEK) / *Int. J. Fatigue.* 2018. Vol. 109. P 83 – 92. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2017.12.010
16. **McKeen L. W.** Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, 2nd Edition. 2010. ISBN 9780080964508
17. **Takahara A., Magome T., Kajiyama T.** Effect of glass fiber-matrix polymer interaction on fatigue characteristics of short glass fiber-reinforced poly(butylene terephthalate) based on dynamic viscoelastic measurement during the fatigue process / *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1994. Vol. 32. N 5. P 839 – 849. DOI: 10.1002/polb.1994.090320507
18. **Movahedi-Rad A. V., Keller T., Vassilopoulos A. P.** Modeling of fatigue behavior based on interaction between time- and cyclic-dependent mechanical properties / *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2019. Vol. 124. P 105469. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.05.037
19. **Benaarbia A., Chrysochoos A., Robert G.** Kinetics of stored and dissipated energies associated with cyclic loadings of dry polyamide 6.6 specimens / *Polym. Test.* 2014. Vol. 34. P 155 – 167. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2014.01.009
20. **Tao G., Xia Z.** A non-contact real-time strain measurement and control system for multiaxial cyclic/fatigue tests of polymer materials by digital image correlation method / *Polym. Test.* 2005. Vol. 24. N 7. P 844 – 855. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2005.06.013
21. **Chen C. C., Chheda N., Sauer J. A.** Craze and Fatigue Resistance of Glassy Polymers / *J. Macromol. Sci. Part B.* 1981. Vol. 19. N 3. P 565 – 588. DOI: 10.1080/00222348108015318
22. **Pichon P. G., Boutaous M., Me'chin F., et al.** Simulation and Measurement of the Self Heating and Thermal Stability of Polymers Under Fatigue Sollicitations. Vol. 7. Fluid Flow, Heat Transfer and Thermal Systems, Parts A and B. ASMEDC, 2010. P 653 – 661.
23. **Huang X.** Fabrication and properties of carbon fibers / *Materials (Basel)*. 2009. Vol. 2. N 4. P 2369 – 2403. DOI: 10.3390/ma2042369
24. **Karacan I., Erzurumluoğlu L.** The effect of carbonization temperature on the structure and properties of carbon fibers prepared from poly (m-phenylene isophthalamide) precursor / *Fibers Polym.* 2015. Vol. 16. N 8. P 1629 – 1645. DOI: 10.1007/s12221-015-5030-6
25. **Zhang X., Lu Y., Xiao H., et al.** Effect of hot stretching graphitization on the structure and mechanical properties of rayon-based carbon fibers / *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. N 2. P 673 – 684. DOI: 10.1007/s10853-013-7748-0
26. **Shelestova V. A., Letova L. N., Kostelcev V. V., et al.** Effect of the type of a carbon-fiber filler on the properties of fluororubber compositions / *Polym. Mater. Technol.* 2019. Vol. 5. N 2. P 76 – 81. DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-76-81

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-56-66>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖСЛОЕВОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ПРОШИТЫХ ТОНКОЛИСТОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ РАССЛОЕНИЯ КЛИНОМ (РАСКЛИНИВАНИЯ)

© Петр Гордеевич Бабаевский¹, Артем Юрьевич Синицын^{2*},
Николай Викторович Матюшевский², Алексей Геннадьевич Попов²,
Валерий Владимирович Мазур², Анатолий Григорьевич Свиридов²

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4.

² АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Россия, 249031, Обнинск, Киевское шоссе, д. 15;

*e-mail: artarea-web@yandex.ru

*Статья поступила 25 мая 2022 г. Поступила после доработки 23 июня 2022 г.
Принята к публикации 30 августа 2022 г.*

Методом расслоения клином (расклинивания) в рамках линейной упругой механики разрушения при моде нагружения I с использованием стандартных образцов в виде двойной консольной балки (ДКБ) определены локальные показатели трещиностойкости тонколистового армированного полимерного углекомпозиата (УКМ), прошитого стеклянной и арамидной нитями двойным челночным стежком. Прошивку проводили с различным количеством стежков и строчек при разных направлениях распространения трещины относительно укладки армирующей ткани и строчек прошивки. Установлено, что вне зависимости от типа прошивочной нити и направления прохождения трещины средние и нормированные относительно не прошитых образцов значения параметров локальной трещиностойкости прошитых образцов УКМ в наибольшей степени зависят от области прохождения трещины и плотности (шага) прошивок. Это обуславливает резко выраженную локальность и анизотропию трещиностойкости. Наибольшая устойчивость к распространению трещины наблюдается в областях переплетения нитей прошивок в результате затрат энергии на деформирование и разрыв прошивочных нитей, а наименьшая — в областях между прошивками по стежку или шагу между строчками как при продольном, так и перпендикулярном направлениях распространения трещины относительно укладки ткани и строчек прошивок. Проведена оценка удельных средних значений параметров локальной трещиностойкости прошитых образцов УКМ, отнесенных к одной строчке прошивки при продольном распространении трещины или к одному стежку — при распространении трещины поперек строчек прошивки. Эффект повышения локальной трещиностойкости в областях переплетения нитей оказывается существенно меньшим, а ее снижения в областях стежка и между строчками прошивки — существенно большим. Для объективной оценки трещиностойкости тонколистовых прошитых УКМ рекомендуется определять и использовать конкретные локальные параметры с учетом масштабных эффектов.

Ключевые слова: трещиностойкость; мода I; методика расклинивания; углекомпозиаты; вакуумная инфузия; прошивка; анизотропия.

DETERMINATION OF INTERLAYER CRACK RESISTANCE OF STITCHED THIN-SHEET EPOXY CARBON COMPOSITES USING WEDGE DELAMINATION (WEDGING) TECHNIQUE

© Pyotr G. Babayevsky¹, Artyom Yu. Sinitsyn^{2*}, Nikolai V. Matyushevsky²,
Alexei G. Popov², Valery V. Mazur², Anatoly G. Sviridov²

¹ Moscow Aviation Institute (national research university), 4, Volokolamskoe shosse, 125993, Moscow, Russia.

² ORPE A. G. Romashin "Technologiya", 15, Kievskoe Shosse, 249031, Obninsk, Russia; *e-mail: artarea-web@yandex.ru

Received May 25, 2022. Revised June 23, 2022. Accepted August 30, 2022.

The local indices of the crack resistance of a thin-sheet reinforced polymeric carbon composite (CCM) stitched with glass and aramid threads with a double lockstitch were determined by wedging in the framework of linear elastic fracture mechanics under loading mode I using standard samples in the form of a double cantilever beam (DCB). Different number of stitches and stitching lines were used for different directions of crack propagation relative to the laying of the reinforcing fabric and stitches. It is shown that

regardless of the type of stitching thread and the crack propagation direction, the average and normalized (relative to non-stitched samples) values of the local crack resistance parameters of stitched CCM samples mostly depend on the crack propagation area and on the density (pitch) of stitching responsible for a pronounced locality and anisotropy of the crack resistance. The highest resistance to crack propagation is observed in the areas of interweaving of the stitching threads as a result of additional energy consumption for deformation and breaking of stitching threads, and the lowest one is characteristic of the areas between stitches along the stitch or step between lines, both in the longitudinal and perpendicular directions of the crack propagation relative to the laying of the fabric and stitching lines. When evaluating the specific average values of the parameters of the local crack resistance of CCM samples related to one line of stitching with a longitudinal crack propagation or to one stitch when a crack propagates across the stitching lines, the effect of increased local crack resistance in the areas of interlacing of threads turns out to be significantly weaker, whereas this decrease in stitch areas and between the stitching lines is significantly more pronounced. For more accurate assessment of the crack resistance of a thin-sheet stitched CCM, it is advisable to determine and use specific local parameters taking into account scale effects.

Keywords: crack resistance; mode I; wedging technique; carbon composites; vacuum infusion; stitching; anisotropy.

Введение

Элементы конструкций, составной частью которых являются тонколистовые слоистые армированные ПКМ, в первую очередь — УКМ, широко применяют в авиационной, ракетно-космической и другой технике. В самолетостроении такие материалы используют в производстве силовых элементов крыльев, фюзеляжа, оперения (обшивки, лонжероны, шпангоуты, нервюры, стенки), а также элементов и агрегатов, воспринимающих местную нагрузку (закрылки, элероны, щитки, рули, обтекатели), обеспечивая радикальное снижение их весовых характеристик [1 – 5]. Однако такие конструкции обладают статической и усталостной повреждаемостью различного масштаба, прежде всего из-за низкой межслоевой трещиностойкости (устойчивости к критическому и докритическому инициированию и росту межслоевых трещин) слоистых армированных ПКМ как на стадии производства, так и при эксплуатации под действием аэродинамических сил или локальных ударных нагрузок. Это приводит к снижению усталостной и остаточной прочности, живучести и заданных ресурсных характеристик конструкций [6].

Для оценки эффективности разрабатываемых способов повышения устойчивости слоистых ПКМ к расслоению при статических и усталостных нагрузках и создания безопасных элементов авиаконструкций из таких материалов необходима комплексная расчетно-экспериментальная методология [7 – 10]. Основой такой методологии служат экспериментальные методы оценки параметров межслоевой трещиностойкости, базирующиеся на макро- и микромеханических подходах линейной упругой механики разрушения (ЛУМР) [11, 12].

Наиболее простым и экономичным способом повышения межслоевой трещиностойкости тонкослойных ПКМ является трансверсальная прошивка армирующей нитью послойно выложен-

ных армирующих слоев (преформ) в технологии вакуумной инфузии перед пропиткой их связующим [13 – 16]. Данные экспериментальной оценки влияния трансверсальной прошивки на межслоевую трещиностойкость слоистых ПКМ с использованием стандартных образцов типа ДКБ при квазистатическом нагружении по наиболее опасной моде I (раскрытием заданной трещины растяжением ее концов — полубалок) свидетельствуют о возможности ее многократного увеличения [17 – 27]. При этом адекватная оценка влияния типа и параметров прошивки на межслоевую трещиностойкость тонкослойных армированных ПКМ, особенно при высоких степенях прошивки, затруднена тем, что при расслоении прошитых образцов в виде ДКБ повышенные нагрузки, необходимые для раскрытия трещины, приводят к изгибу тонких полубалок, вплоть до излома с возникновением большого крутящего момента и сдвига вблизи кончика трещины [28].

Альтернативный стандартный метод оценки межслоевой трещиностойкости при расслоении по моде I прошитых тонколистовых слоистых ПКМ, в том числе УКМ, — внедрение клина в предварительно заданную трещину в образцах типа ДКБ. Этот метод достаточно широко используют для оценки высокоскоростной (ударной) трещиностойкости слоистых ПКМ, в том числе прошитых [29, 30], однако данных о его применении при квазистатических нагрузках для прошитых слоистых УКМ в литературе не найдено. Преимущество метода состоит в том, что при расслоении тонколистового образца клином концы полубалки не нагружаются растяжением, причем критическое раскрытие трещины всегда постоянно и равно толщине клина. При этом менее вероятно возникновение крутящих и сдвиговых эффектов в вершине трещины, как при растяжении ее концов, хотя возможно специфическое взаимодействие клина с прошивными нитями и не самоподобное распространение растущей

трещины. Для расчета критического параметра трещиностойкости не требуется знание усилия внедрения клина, достаточно контролировать его продвижение и длину подрастающей трещины.

В данной работе предложена методика определения трещиностойкости прошитых слоистых армированных ПКМ расслоением клином стандартных образцов в виде ДКБ. Получены зависимости показателей трещиностойкости от типа и параметров прошивки на примере тонколистового слоистого эпоксидного УКМ с учетом анизотропии армирующей ткани и строчек прошивки.

Методика и образцы для определения трещиностойкости

Методика определения трещиностойкости прошитых слоистых армированных ПКМ основана на расслаивании клином (расклинивании) плоских образцов в виде ДКБ с трещиной, заданной в направлении их продольной оси (рис. 1, 2). В качестве клина использовали стальную полосу длиной $l = 100$ мм, шириной $b = 20$ мм и толщиной $d = 3$ мм с концевым цилиндрическим

закруглением радиусом r , равным половине толщины полосы: $2r = d$.

Объекты исследования — тонкослойные (толщиной $2h \approx 1,4 - 1,5$ мм) пластины УКМ размером 260×250 мм на основе равнопрочной углеродной ткани Porsher (арт. 3692) из саржевого переплетения и эпоксидного связующего Araldite LY8615/Aradur 8615, прошитые стеклянной нитью марки EC6-139 S280 PTFE и арамидной нитью марки 60 НШТВ (СТО 51605609-007-2015). В качестве контрольной использовали не прошитую пластину.

Пластины изготавливали ручной послойной выкладкой шести слоев армирующей ткани со схемой укладки $[0]_6$ по основе с прокладкой между третьим и четвертым слоями с двух перпендикулярных друг другу краев по всей ширине пластины полосок полиимидной (ПИ) пленки толщиной 50 мкм и шириной 30 мм для создания начальной межслоевой трещины вдоль и поперек основы ткани. При формировании пластин с прошивкой выложенный пакет ткани на участке без проложенной пленки прошивали стеклянной и

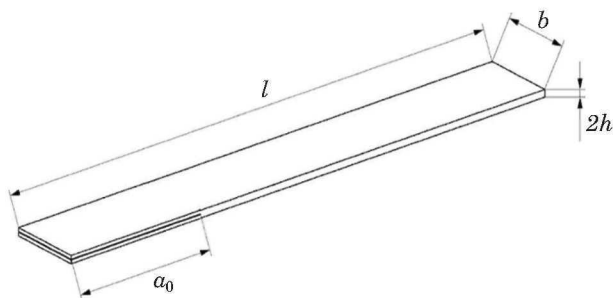


Рис. 1. Общий вид стандартного образца типа ДКБ для определения межслоевой трещиностойкости тонколистовых УКМ (а) и вид испытательного узла для расклинивания образца (б)

Fig. 1. General view of DCB specimen of thin-sheeted CCM for determination interlaminar crack resistance (a); test assembly for sample wedging (b)

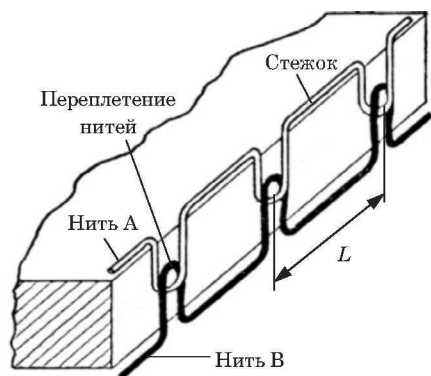


Рис. 2. Схема двухниточного челночного стежка 301 (а) и КТ-снимок торцевого сечения прошитой пластины УКМ (б)

Fig. 2. Double lock stitch layout 301 (a) and CT-image of the transverse section of stitched CCM plate (b)

арамидной нитями с помощью промышленной швейной машины Juki LG-158-1, снабженной специальным приспособлением [31], обеспечивающим фиксацию слоев преформы, и направляющими для обеспечения ровных строчек прошивки. Преформы прошивали двойным челночным стежком типа 301, в котором строчка прошивки образуется из двух ниток — верхней (А) и нижней (В), которые переплетаются в середине прошиваемого слоя. Прошивка таким стежком образует малорастяжимые и трудно распускаемые строчки, достаточно прочные как в продольном, так и в поперечном направлениях, и требует меньшего расхода прошивочных нитей. Расстояние между двумя смежными проколами определяет длину стежка, а расстояние между строчками — шаг прошивки. Прошивку преформ осуществляли вдоль основы армирующей ткани при постоянной длине стежка, равной 6 мм, варьируя шаг прошивки (5, 7 или 10 мм).

После операций выкладки и прошивки преформу устанавливали на предварительно обезжиренную оснастку, полученные пакеты упаковывали в вакуумные мешки и подключали порты подачи связующего и вакуума. В целях снижения трудоемкости и материалоемкости трубки распределения связующего размещали в технологическом припуске преформ между третьим и четвертым слоями с фиксацией их в материале прошивкой [32]. Заготовки пластин пропитывали эпоксидным связующим при комнатной температуре после проведения дегазации связующего и преформы, их отверждение проводили в промышленной печи по стандартному режиму, рекомендуемому производителем связующего.

Кажущуюся плотность, пористость и компонентный состав (соотношение армирующего наполнителя и полимерной матрицы) полученных пластин УКМ определяли методами гелиевой пикнометрии и гидростатического взвешивания,

а модуль упругости при изгибе — по ГОСТ 25.604–82. Полученные данные приведены в табл. 1.

Образцы типа ДКБ для оценки трещиностойкости расклиниванием длиной $l = 80$ мм, шириной $b = 15$ мм и толщиной $2h \approx 1,4 - 1,5$ мм вырезали из полученных пластин вдоль (0°) и поперек (90°) основы армирующей ткани и строчек прошивки таким образом, чтобы закладные полоски ПИ пленки задавали соответствующее направление прорастания трещины (рис. 3).

Вручную с помощью острого лезвия подрабатывали в вырезанных образцах начальную трещину в месте закладки ПИ пленки и фиксировали образец в подвижном блоке испытательной машины “INSTRON 5900R” (см. рис. 1). Клин устанавливали в неподвижном захвате испытательной машины. Образец расклинивали, вводя клин в трещину и прикладывая к нему осевую нагрузку с заданной скоростью (1 мм/мин), пошагово продвигая в трещине на 0,2 мм. Требуемое усилие фиксировали с помощью датчика испытательной машины. Для регистрации прорастания трещины использовали оптическую систему измерения перемещений клина с возможностью фотофиксации (VIC 3D), оборудованную оптическими линзами с разрешением более 5 Мп. После каждого шага с помощью системы VIC 3D делали снимок фронта трещины (рис. 4).

По полученным снимкам после каждого шага продвижения клина определяли прорастание трещины от точек контакта клина с поверхностью трещины до ее видимого кончика (фронта), используя графический редактор. Длину трещины после каждого шага рассчитывали по формуле

$$a_i = a_{0i} + \Delta_{\tau} - \Delta_{\kappa}$$

(1)

где a_{0i} — длина трещины i -го шага до начала продвижения клина; $\Delta_{\tau i}$ и $\Delta_{\kappa i}$ — смещение фрон-

Таблица 1. Состав, плотность, пористость и модуль упругости при изгибе прошитого стекляннй и арамидной нитями и непрошитого тонколистового УКМ

Table 1. Composition, density, porosity and flexural modulus of non-stitched and stitched with glass- and aramid threads thin-sheet CCM

УКМ		Соотношение компонентов, % об./% масс.		Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %	Модуль упругости при изгибе, МПа	
		УВ	Связующее			Вдоль основы ткани (0°)	Поперек основы ткани (90°)
Непрошитый		57,9/65,5	44,4/34,5	1,474	0,7	22,6	23,0
Прошитый стеклонитью с шагом, мм	10	52,7/63,6	46,7/36,4	1,462	0,6	20,0	16,0
	7	51,3/62,9	46,8/37,1	1,438	1,9	19,7	19,0
	5	51,0/62,8	46,8/37,2	1,435	2,2	22,1	16,0
Прошитый арамидной нитью с шагом, мм	10	51,2/61,9	48,4/38,1	1,453	0,4	22,0	17,0
	7	49,0/59,9	50,4/40,1	1,436	0,6	22,5	17,0
	5	49,7/60,5	49,9/39,5	1,443	0,4	21,0	18,0

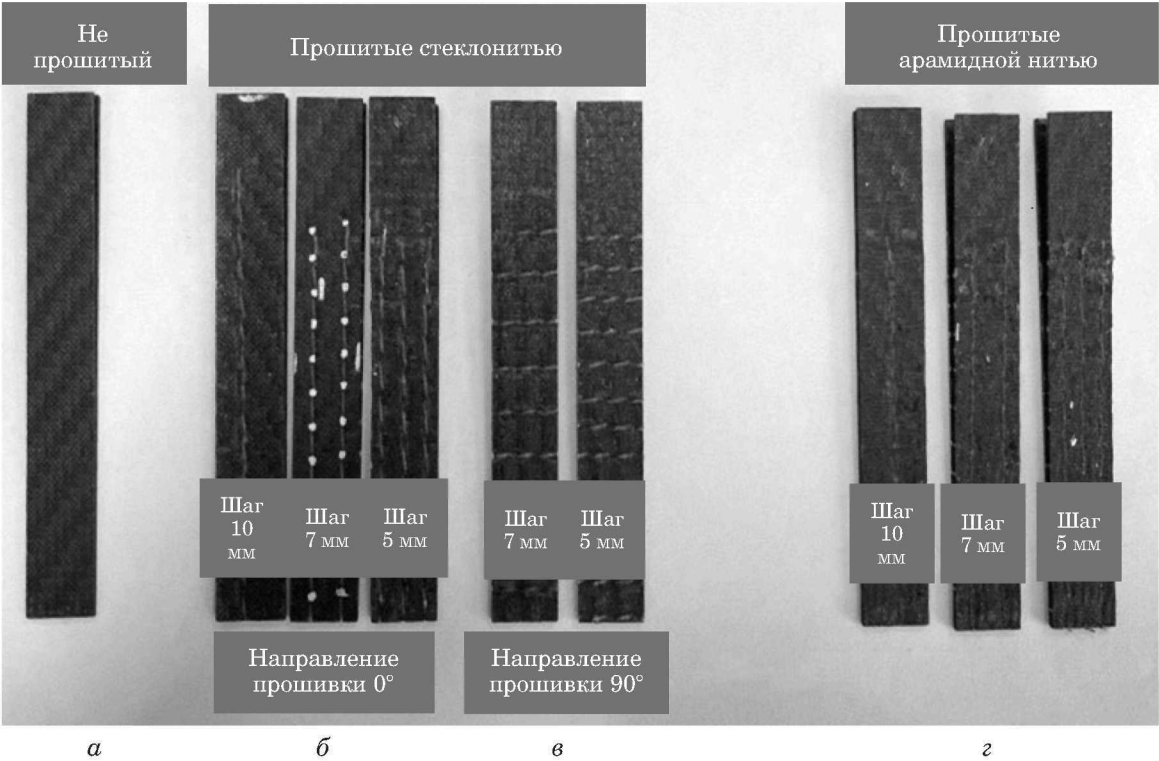


Рис. 3. Фотографии образцов типа ДКБ тонколистового слоистого непрошитого (*а*) и прошитого стеклонитью (*б*, *в*) и арамидной (*г*) нитями УКМ с направлением распространения трещины: *а* — вдоль основы армирующей ткани (0°); *б* — вдоль основы ткани и строчек прошивки (0°, 0°); *в* — поперек направления прошивки (90°, 90°)

Fig. 3. Photographs of DCB specimens of thin-sheet laminated non-stitched (*a*), glass thread — stitched CCM (*b*, *c*) and aramid thread-stitched CCM (*d*) for different directions of the crack propagation: *a* — along the reinforcing fabric warp (0°); *b* — along the fabric warp and stitches (0°, 0°); *c* — normal to the stitching line (90°, 90°)

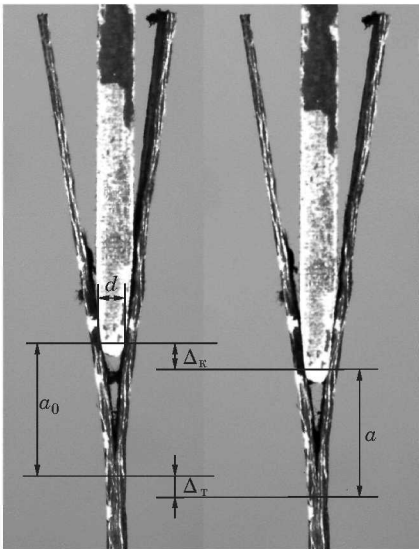


Рис. 4. Схема измерения прорастания трещины при расклинивании образца

Fig. 4. Scheme of crack growth measurements upon wedging of the specimen

та трещины и продвижение клина соответственно на *i*-м шаге.

Раскрытие трещины на каждом шаге ее прорастания δ_i приравняли к толщине клина в местах его касания с поверхностями трещины: $\delta_i = 2r = d = \text{const}$.

Критическое значение интенсивности высвобождения упругой энергии при росте трещины как параметр межслоевой трещиностойкости УКМ рассчитывали по формуле [5]

$$G_{Ic} = \frac{3Eh^3\delta_i^2}{16a_i^4}, \tag{2}$$

где *E* — модуль упругости материала при изгибе; *h* — полутолщина образца; δ_i и *a_i* — раскрытие и длина трещины на *i*-м шаге.

Обработка и анализ результатов

Для удобства анализа полученных результатов прошитым образцам типа ДКБ присвоены шифры: $LC(A)\varphi_{от}\varphi_{сп}N$, где *L* — шаг прошивки (мм); *C(A)* — стеклянная (арамидная) нить прошивки; $\varphi_{от}$ и $\varphi_{сп}$ — направления прорастания трещины вдоль (0°) или перпендикулярно (90°) основе ткани и строчек прошивки соответственно; *N* — количество строчек прошивки по шири-

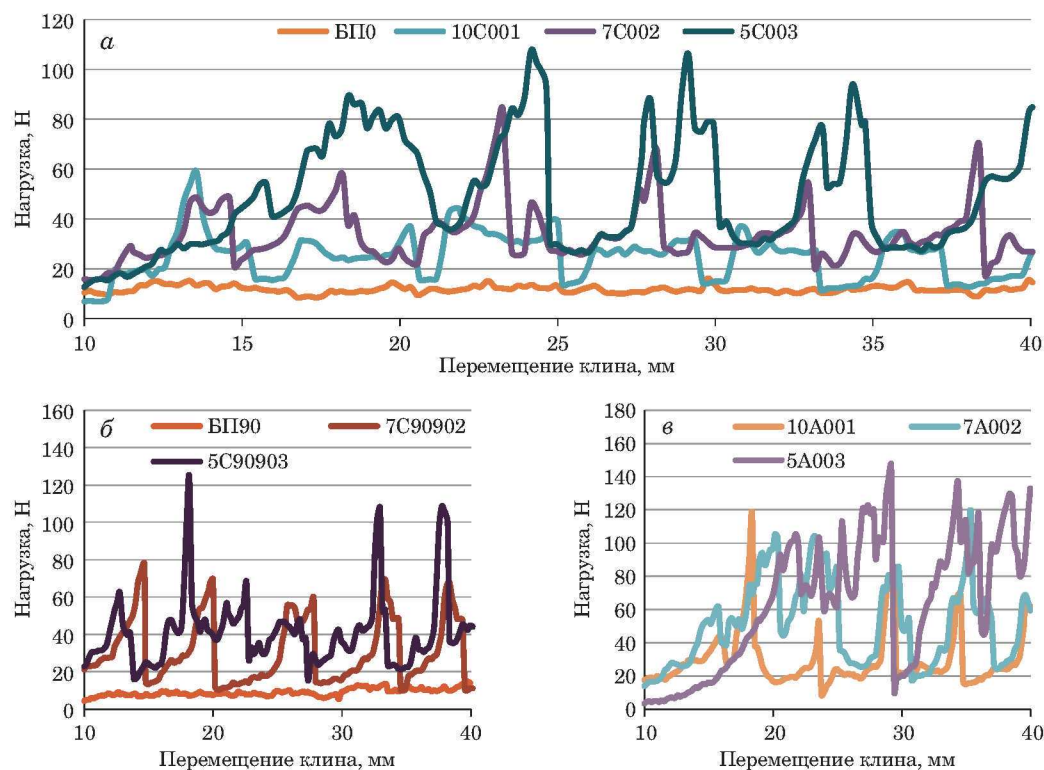


Рис. 5. Зависимости нагрузки от перемещения клина при расклинивании не прошитых и прошитых различными нитями образцов тонкослойного УКМ в различных направлениях: *а* — стеклонить, вдоль основы ткани и строчек прошивки; *б* — стеклонить, перпендикулярно основе ткани и строчкам прошивки; *в* — арамидная нить, вдоль основы ткани и строчек прошивки

Fig. 5. Diagrams of the wedge load-displacement in the non-stitched and stitched specimens of carbon fiber composites (CFCM) in various directions: *a* — fiberglass along the fabric warp and stitches; *b* — fiberglass perpendicular to the fabric warp and stitches; *c* — aramid along the fabric warp and stitches

не образца. Например, шифр 10C001 означает: шаг прошивки 10 мм, нить прошивки — стеклянная, прорастание трещины вдоль основы ткани и строчек прошивки, 1 — одна строчка прошивки в образце. Не прошитые образцы обозначали как БП_{от}.

На рис. 5 приведены результаты раскалывания клином не прошитого и прошитых образцов тонкослойного УКМ типа ДКБ в виде зависимостей в координатах прилагаемое усилие-перемещение клина при различном направлении прорастания трещины относительно основы ткани и строчек прошивки. Видно, что при расклинивании не прошитых образцов (см. рис. 5, *а*, *б*, образцы БП0 и БП90) усилие, необходимое для перемещения клина, варьируется случайным образом в сравнительно небольшом интервале (10 – 15 Н). В случае прошитых образцов наблюдается значительно большее и четко выраженное периодическое изменение усилия, минимальные и максимальные значения которого (от 10 до 100 Н и выше) определяются местом прохождения трещины и протекающими при ее прорастании локальными микромеханическими процессами. Сопоставление значений усилия и положения

трещины с учетом характеристик прошивок (см. рис. 5) и электронных микрофотографий трещин в различных областях (рис. 6) показывает, что при заданном направлении распространения трещины максимальные усилия наблюдаются при прохождении трещиной области прошивки (переплетения прошивочных нитей) с деформированием и разрывом нитей (локальная область ЛО1), а минимальные усилия — при распространении трещины вдоль строчек прошивки в области стежка между прошивками или при ее продвижении поперек строчек прошивки в области между строчками после разрушения предыдущего переплетения прошивочных нитей или предыдущей строчки соответственно (локальная область ЛО2). На рис. 7 схематически показаны две области, где протекают основные локальные микромеханические процессы при межслоевом прорастании трещины в тонкослойных прошитых УКМ.

Количественную оценку параметра межслоевой трещиностойкости (G_{lc}) исследованных прошитых образцов слоистого УКМ для основных характерных областей прохождения трещины проводили по длине трещины, определяемой от

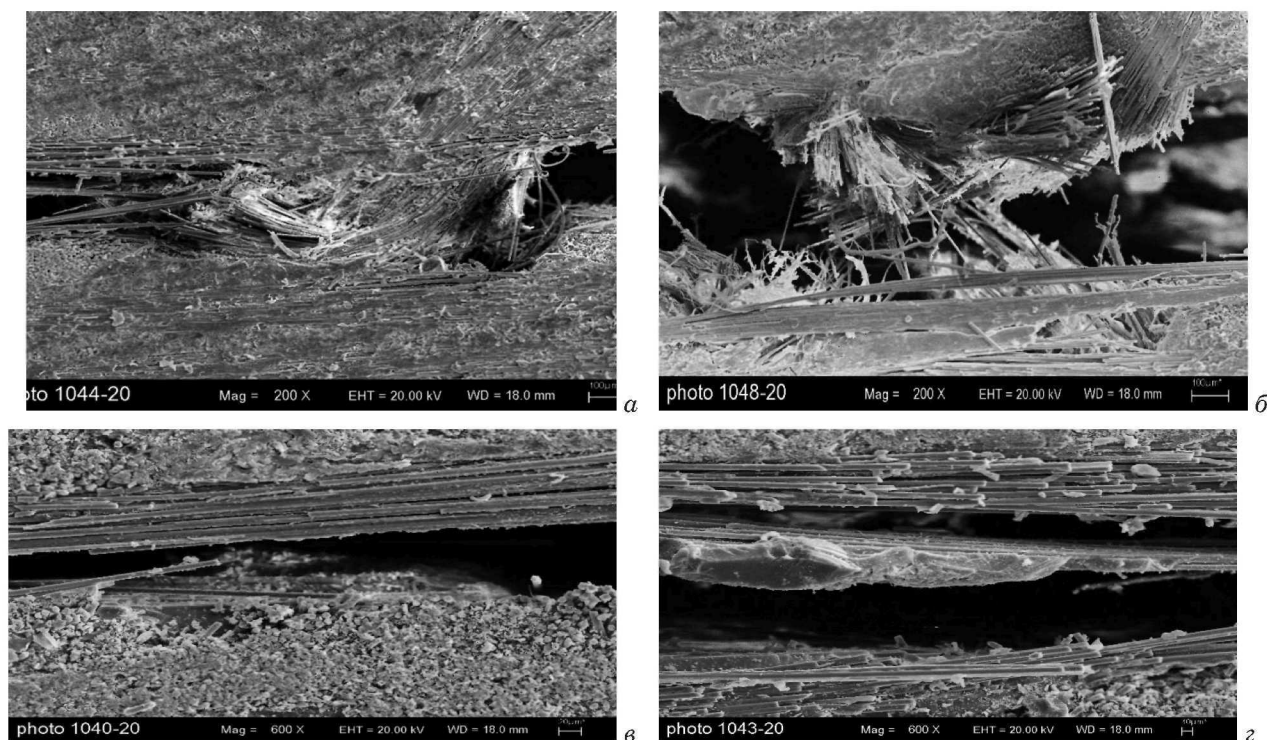


Рис. 6. Сканирующие электронные микрофотографии торцевого среза образца УКМ, прошитого стеклонитью с шагом 10 мм, на участке прошивки при распространении трещины с деформированием (а) и разрушением (б) переплетения прошивочных нитей, а также на участках между прошивками (в) и строчками (г)

Fig. 6. Scanning electron micrography of the crosscut end of the CCM stitched by the glass thread with 10-mm pitch in the zones of the crack propagation accompanied with deformation (a) and breaking (b) of the weaving of stitching threads and in between stitching lines (c, d)

точек контакта клина с поверхностью трещины до ее видимого кончика (фронта) с помощью оптической системы измерения перемещений (VIC 3D) с фотофиксацией положения клина при пошаговом его продвижении, с использованием расчетных формул (1) – (2). Раскрытие трещины в каждом случае принимали равным диаметру закругления клина.

Полученные средние значения локального параметра трещиностойкости G_{Ic} и их стандартные отклонения, а также нормированные отно-

шения средних значений G_{Ic} прошитых образцов к G_{Ic} не прошитых образцов в областях ЛО1 и ЛО2 представлены в табл. 2. Их удельные локальные значения, отнесенные к одной строчке (при распространении трещины вдоль строчек прошивки) и к одному стежку (при распространении трещины поперек строчек прошивки) и нормированные отношения G_{Ic} прошитых и не прошитых образцов — на рис. 8.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что трансверсальная прошивка при заданном

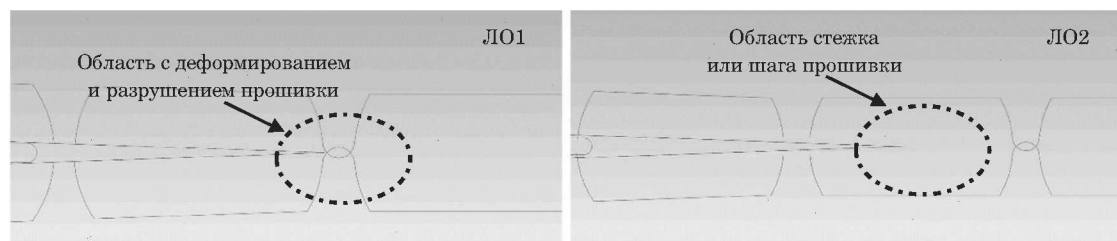


Рис. 7. Схема областей основных локальных микромеханических процессов при прорастании трещины в УКМ: а — с деформированием и разрушением отдельных прошивок (ЛО1); б — прохождением трещины между прошивками в стежках или между строчками (ЛО2)

Fig. 7. Schematic diagram of the main local micromechanical processes upon crack growth in a thin-layer stitched CCM: а — the arrows indicate the regions of deformation and breaking of some stitching threads (ЛО1) and (б) the crack propagation between the stitching lines (ЛО2)

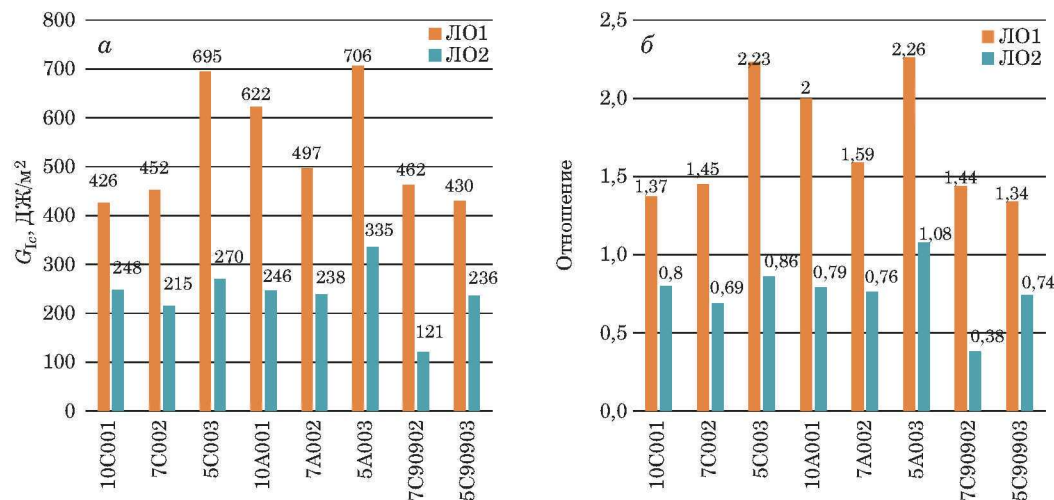


Рис. 8. Удельные средние локальные значения G_{Ic} прошитых образцов в области ЛО1 и ЛО2, отнесенные к одной строчке (при распространении трещины вдоль строчек прошивки) и к одному стежку (при распространении трещины поперек строчек прошивки) (а) и нормированное отношение удельных средних локальных значений G_{Ic} (б)

Fig. 8. Specific mean local G_{Ic} values of stitched samples in areas LO1 and LO2, related to one line (when a crack propagates along the stitching lines) and to one stitch (when a crack propagates across the stitching lines) (a); normalized ratio of the specific mean local G_{Ic} values of stitched samples in areas LO1 and LO2 to the same value for non-stitched samples (b)

типе прошивочного стежка обуславливает резко выраженную локальность и анизотропию трещи-
нотстойкости тонколистового УКМ, т.е. зависи-
мость сопротивления росту трещины от области
и направления прохождения трещины. При за-
данном типе стежка и прошивочной нити наи-
большие средние и удельные значения локаль-
ных параметров трещиностойкости исследован-
ных трех типов прошитых образцов тонколистово-
го УКМ в виде ДКБ с различным количеством
строчек и стежков в разных направлениях прохо-
ждения трещины наблюдаются в областях про-
шивок (переплетения прошивочных нитей) с де-
формированием и разрывом нитей. Их мини-

мальные значения, зачастую меньшие, чем для
не прошитых образцов, отмечаются при межслое-
вом распространении трещины вдоль строчек
прошивки между прошивками стежка или при ее
развитии поперек строчек прошивки в области
между строчками. Эти эффекты значительно воз-
растают с увеличением плотности (количества
строчек и стежков) прошивки, причем более рез-
ко — при прохождении трещиной области про-
шивки. Они проявляются несколько заметнее
при прошивке арамидной нитью, чем более хруп-
кой стеклянной нитью, и мало зависят от направ-
ления распространения трещины относительно
основы армирующей ткани.

Таблица 2. Значения G_{Ic} , Дж/м², и его стандартные отклонения, % (в скобках), определенные по разбросу данных по длине оцениваемой области прорастания трещин в прошитых образцах УКМ типа ДКБ с различными параметрами прошивки, в различных областях (ЛО1, ЛО2) и при различном направлении распространения трещины (числитель) и нормированные отношения средних локальных значений G_{Ic} прошитых и не прошитых образцов, равных 312(18) и 321(16), при распространении трещины вдоль и перпендикулярно направлению основы ткани соответственно (знаменатель)

Table 2. Mean values of the local crack resistance parameter G_{Ic} , J/m² and standard deviations, % (in brackets), determined from the data spread along the length of the estimated crack growth zone of stitched samples with different parameters of stitching, in different local areas (LO1, LO2) and different directions of crack propagation (numerator), and their normalized ratios G_{Ic} of non-stitched and stitched samples equal to 312(18) and 321(16), when the crack propagates along and perpendicular to the direction of the fabric base, respectively (denominator)

Область прорастания трещины	Образцы, прошитые стеклянной и арамидной нитями, трещина распространяется вдоль основы ткани и строчек прошивки						Образцы, прошитые стеклянной нитью, трещина распространяется перпендикулярно основе ткани и строчкам прошивки	
	10C001	7C002	5C003	10A001	7A002	5A003	7C90902	5C90903
ЛО1	426 (20)	904 (20)	2084 (24)	622 (22)	994 (21)	2118 (15)	1386 (18)	1290 (19)
	1,37	2,90	6,68	2,00	3,19	6,79	4,32	4,02
ЛО2	248 (24)	430 (12)	809 (24)	246 (24)	477 (27)	1006 (21)	364 (18)	708 (17)
	0,80	1,38	2,59	0,79	1,53	3,23	1,13	2,21

При пересчете общих средних локальных параметров трещиностойкости прошитых образцов в области переплетения прошивочных нитей и областях стежка или между строчками прошивки в удельные средние значения, приходящиеся на одну строчку при продольном распространении трещины или один стежок при распространении трещины поперек строчек прошивки (см. рис. 8), видно, что эффект повышения локальной трещиностойкости в областях переплетения нитей оказывается существенно меньшим, а эффект ее снижения в областях стежка и между строчками прошивки — существенно большим.

Заключение

Показано, что резко выраженная локальность и анизотропия межслоевой трещиностойкости прошитых тонколистовых слоистых УКМ делает малоэффективной ее оценку стандартными методами при нагружении не только по моде I, но и по другим модам. При заданных типе и плотности прошивки необходимо определять и использовать конкретные локальные параметры с учетом масштаба (размеров) образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н. В., Соколова А. В., Сеницын А. Ю. Особенности технологии изготовления лонжерона из композиционных материалов методом вакуумной инфузии / Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 3. С. 25 – 29.
2. Зимбицкий А. В., Стасюк Ю. В. Применение композиционных материалов в современном авиастроении, контроль за их состоянием в эксплуатации / Научный вестник МГТУ ГА. 2014. № 208. С. 99 – 103.
3. Гуляев Г. М., Кривошей В. В., Румянцев А. Ф., Железина Г. Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов / Конверсия в машиностроении. 2004. № 4. С. 65 – 69.
4. Старокадомский Д. Л., Решетник М. Н. Исследование релаксационных эпокси-композиционных с исходными и водоотвержденными гипсовыми и цементными наполнителями / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 34 – 35. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-8-34-41
5. Полилов А. Н., Власов Д. Д., Татусь Н. А. Проектирование оптимальной формы и структуры армирования образца для корректного определения прочности однонаправленных композитов на растяжение / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 2. С. 43 – 52. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-2-43-55
6. Татусь Н. А., Полилов А. Н., Власов Д. Д. Влияние отверстий на снижение прочности композитных образцов с различной укладкой волокон / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 4. С. 58 – 65. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-4-58-65
7. O'Brien K. T. Development of a Composite Delamination Fatigue Life Prediction Methodology — NASA Technical reports server, 2009. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20090037430/downloads/20090037430.pdf>
8. Bertolini J., Castanié B., Barrau J.-J., Navarro J.-P. Multi-level experimental and numerical analysis of composite stiffener debonding / Composite Structures. 2009. Vol. 90. Part 1: Non-specific specimen level. P. 381 – 391. Part 2: Element and panel level. P. 392 – 403. DOI: 10.1016/j.compstruct.2009.04.002
9. Матвиенко Ю. Г., Махутов Н. А., Васильев И. Е. и др. Оценка остаточной прочности композитных изделий на основе структурно-феноменологической концепции повреждений и акустико-эмиссионной диагностики / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 1. Ч. I. С. 69 – 70. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-I-69-81
10. Оспенникова О. Г., Мараховский П. С., Воробьев Н. Н. и др. Исследование влияния направления армирования на идентификацию релаксационных переходов влагонасыщенного углепластика марки ВКУ-25 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 9. С. 38 – 43. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-38-43
11. Баренблатт Г. И. Математическая теория равновесных трещин, образующихся при хрупком разрушении / Прикладная механика и теоретическая физика. 1961. № 4. С. 3 – 56.
12. Бабаевский П. Г., Кулик С. Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. — М.: Химия, 1991. — 336 с.
13. Комаров В. А., Одинцова С. А. Влияние пространственно-го армирования на несущую способность в зонах радиально-го перехода композитных конструкций / Сборник трудов XIX всероссийского семинара по управлению движением и навигации летательных аппаратов. — Самара, 2017. С. 79 – 82.
14. Бабаевский П. Г., Сеницын А. Ю., Сеницына А. В. Влияние трансверсальной прошивки на деформационно-прочностные характеристики и остаточную прочность после удара слоистого ПКМ на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксидного связующего / Конструкции из композиционных материалов. 2019. № 4. С. 39 – 44.
15. Komarov V. A., Pavlov A. A., Pavlova S. A., Charkviani R. V. Reinforcement of aerospace structural elements made of layered composite materials / Procedia Engineering. 2017. Vol. 185. P. 126 – 130. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.03.329
16. Куперман А. М., Зеленский Э. С. Исследование возможности увеличения упруго-прочностных характеристик композитов путем их трехмерного армирования / Механика композиционных материалов и конструкций. 2001. Т. 7. № 4. С. 434 – 444.
17. Kimberley A., Dansfield, Lalit K. Jain, Yiu-Wing Mai. On the effects of stitching in CFRPs — I. MODE I delamination toughness / Composites Science and Technology. 1998. Vol. 58. P. 815 – 827. DOI: 10.1016/s0266-3538(97)00229-7
18. Rys T. P., Chen L., Sankar B. V. Mixed Mode Fracture Toughness of Laminated Stitched Composites / Abstract of thesis. 2004. Department of Mechanical and Aerospace Engineering. https://www.researchgate.net/publication/267771874_Mixed_Mode_Fracture_Toughness_of_Laminated_Stitched_Composites
19. Wood M., Sun X., Tong L., et al. The effect of stitch distribution on Mode I delamination toughness of stitched laminated composites — experimental results and FEA simulation / Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. P. 1058 – 1072. DOI: 10.1016/j.compstruct.2006.06.002
20. Pingkarawat K., Mouritz A. P. Stitched mendable composites: Balancing healing performance against mechanical performance / Composite Structures. 2015. Vol. 123. P. 54 – 64. DOI: 10.1016/j.compstruct.2014.12.034
21. Ghasemnejad H. Interlaminar Fracture Toughness of stitched FRP Composites / Computers and Mathematics in Automation and Materials Science. 2014. P. 93 – 96. <https://www.semanticscholar.org/paper/Interlaminar-Fracture-Toughness-of-Stitched-FRP-Ghasemnejad/b5a4ba8bae64a5013fede7dd57530854b3642d67>
22. Tarfaoui M., Hamitche L., Khamassi S., Shah O. Examination of the Delamination of a Stitched Laminated Composite with Experimental and Numerical Analysis Using Mode I Interlaminar / Arabian Journal for Science and Engineering. 2020. Vol. 45. P. 5873 – 5882. DOI: 10.1007/s13369-020-04599-z
23. Stegshuster G., Pingkarawat G., Wendland B., Mouritz A. P. Experimental determination of the mode I delamination fracture and fatigue properties of thin 3D woven composites / Composites: Part A. 2016. Vol. 84. P. 308 – 315. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.02.008

24. **Goktas D., Kennon W. R., Potluri P.** Improvement of Mode I Interlaminar Fracture Toughness of stitched G/epoxy Composites / *Appl Compos Mater.* 2017. P. 351 – 375. DOI: 10.1007/s10443-016-9560-x
25. **Abdelal N. R., Donaldson S. L.** Interlaminar fracture toughness and electromagnetic interference shielding of hybrid-stitched carbon fiber composites / *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* 2018. Vol. 0. N 0. P. 1 – 11. DOI: 10.1177/0731684418787642
26. **Ravandi M., Teo W. S., Yong M. S., Tay T. E.** Prediction of Mode I interlaminar fracture toughness of stitched flax fiber composites / *Journal of Materials Science.* 2018. Vol. 53. P. 4173 – 4188. DOI: 10.1007/s10853-017 – 1859-y
27. **Abdelal N. R., Donaldson S. L.** The Effect of Stitching with Conductive and Nonconductive Materials on the Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fiber Composites / *Polymer Composites.* 2018. Vol. 40. P. 1 – 11. DOI: 10.1002/pc.24958
28. **Drake D., Sullivan R., Lovejoy A., et al.** Influence of stitching on the out-of-plane behavior of composite materials — A mechanistic review / *Journal of Composite Materials.* 2021. Vol. 55(23). P. 3307 – 3321. DOI: 10.1177/00219983211009290
29. **Ponnusami S. A., Hao Cui, Erice B., et al.** A Wedge-DCB Test Methodology to Characterise High Rate Mode-I Interlaminar Fracture Properties of Fibre Composites / *EPJ Web of Conferences.* 2018. DOI: 10.1051/epjconf/201818302052
30. **Riezzo M. A., Simmons M., González C., Sket F.** Dynamic characterization of interlaminar toughness in carbon fibre epoxy composite laminates / 18th European Conference on Composite Materials. Greece. Athens. 2018. <https://az659834.vo.msecnd.net/eventsairwesteuprod/production-pcoconvin-public/b0c02cb638a647e791ce853c2c19392c>
31. Пат. 2627882 Российская Федерация, МПК⁷ B29C 70/08 (2006.01). Способ изготовления изделия из композиционного материала / Степанов Н. В., Соколова А. В., Синицын А. Ю., Мазур В. В., Портнова Я. М.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А. Г. Ромашина. — № 2016115135; заявл. 19.04.2016; опублик. 14.08.2017. Бюл. № 23.
32. Пат. 2626413 Российская федерация, МПК⁷ B29C 70/44 (2006.01). Способ изготовления пропитанных смолой деталей из композиционного материала / Степанов Н. В., Соколова А. В., Войлочников А. И., Алексанян Р. А., Синицын А. Ю.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (Минпромторг России) — № 2016108244; заявл. 09.03.2016; опублик. 27.07.2017. Бюл. № 21.
33. **Tatus' N. A., Polilov N. A., Vlasov D. D.** The impact of holes on the reduction of the strength of composite specimens with different laying of fibers / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2022. Vol. 88. N 4. P. 58 – 65 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-4-58-65
34. **O'Brien K. T.** Development of a Composite Delamination Fatigue Life Prediction Methodology — NASA Technical reports server, 2009. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20090037430/downloads/20090037430.pdf>
35. **Bertolini J., Castanié B., Barrau J.-J., Navarro J.-P.** Multi-level experimental and numerical analysis of composite stiffener debonding / *Composite Structures.* 2009. Vol. 90. Part 1: Non-specific specimen level. P. 381 – 391. Part 2: Element and panel level. P. 392 – 403. DOI: 10.1016/j.compstruct.2009.04.002
36. **Matvienko Y. G., Makhutov N. A., Vasil'ev I. E., et al.** Evaluation of the residual strength of composite products based on the structural-phenomenological concept of damage and acoustic-emission diagnostics / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2022. Vol. 88. N 1. Part I. P. 69 – 70 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-I-69-81
37. **Ospennikova O. G., Marakhovskiy P. S., Vorobyov N. N., et al.** Study of the effect of the reinforcement direction on the identification of relaxation transitions of moisture-saturated carbon fiber VKU-25 / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 9. P. 38 – 43 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-9-38-43
38. **Barenblatt G. I.** Mathematical theory of equilibrium cracks formed in brittle failure / *Prikl. Matem. Teor. Fiz.* 1961. N 4. P. 3 – 56 [in Russian].
39. **Babayevskii P. G., Kulik S. G.** Crack resistance of cured polymer compositions. — Moscow: Khimiya, 1991. — 336 p. [in Russian].
40. **Komarov V. A., Odintsova S. A.** Effect of three-dimensional reinforcement on the bearing capacity in the radial transition areas of composite structures / *Proceedings of the XIX All-Russian seminar on traffic control and navigation of aircraft.* — Samara, 2017. P. 79 – 82 [in Russian].
41. **Babaevskii P. G., Sinitsyn A. Yu., Sinitsyna A. V.** Effect of transversal stitching on stress-strain behavior and residual impact strength of laminated polymer composites based on full-strength carbon fabric and epoxy binder / *Konstr. Kompoz. Mater.* 2019. N 4. P. 39 – 44 [in Russian].
42. **Komarov V. A., Pavlov A. A., Pavlova S. A., Charkviani R. V.** Reinforcement of aerospace structural elements made of layered composite materials / *Procedia Engineering.* 2017. Vol. 185. P. 126 – 130. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.03.329
43. **Kuperman A. M., Zelenskii E. S.** Research on the possibility of improving stress-strain behavior of composites by three-dimensional reinforcement thereof / *Mekh. Kompoz. Mater. Konstr.* 2001. Vol. 7. N 4. P. 434 – 444 [in Russian].
44. **Kimberley A., Dansfield, Lalit K. Jain, Yiu-Wing Mai.** On the effects of stitching in CFRPs — I. MODE I delamination toughness / *Composites Science and Technology.* 1998. Vol. 58. P. 815 – 827. DOI: 10.1016/s0266-3538(97)00229-7
45. **Rys T. P., Chen L., Sankar B. V.** Mixed Mode Fracture Toughness of Laminated Stitched Composites / *Abstract of thesis.* 2004. Department of Mechanical and Aerospace Engineering. https://www.researchgate.net/publication/267771874_Mixed_Mode_Fracture_Toughness_of_Laminated_Stitched_Composites
46. **Wood M., Sun X., Tong L., et al.** The effect of stitch distribution on Mode I delamination toughness of stitched laminated composites — experimental results and FEA simulation / *Composites Science and Technology.* 2007. Vol. 67. P. 1058 – 1072. DOI: 10.1016/j.compotech.2006.06.002
47. **Pingkarawat K., Mouritz A. P.** Stitched mendable composites: Balancing healing performance against mechanical performance / *Composite Structures.* 2015. Vol. 123. P. 54 – 64. DOI: 10.1016/j.compstruct.2014.12.034
48. **Ghasemnejad H.** Interlaminar Fracture Toughness of stitched FRP Composites / *Computers and Mathematics in Automation and Materials Science.* 2014. P. 93 – 96. <https://www.semanticscholar.org/paper/Interlaminar-Fracture-Toughness-of-Stitched-FRP-Ghasemnejad/b5a4ba8bae64a5013fede7dd57530854b3642d67>

REFERENCES

22. **Tarfaoui M., Hamitoché L., Khamassi S., Shah O.** Examination of the Delamination of a Stitched Laminated Composite with Experimental and Numerical Analysis Using Mode I Interlaminar / *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2020. Vol. 45. P. 5873 – 5882. DOI: 10.1007/s13369-020-04599-z
23. **Stegschuster G., Pingkarawat G., Wendland B., Mouritz A. P.** Experimental determination of the mode I delamination fracture and fatigue properties of thin 3D woven composites / *Composites: Part A*. 2016. Vol. 84. P. 308 – 315. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.02.008
24. **Goktas D., Kennon W. R., Potluri P.** Improvement of Mode I Interlaminar Fracture Toughness of stitched Glaa/Epoxy Composites / *Appl Compos Mater*. 2017. P. 351 – 375. DOI: 10.1007/s10443-016-9560-x
25. **Abdelal N. R., Donaldson S. L.** Interlaminar fracture toughness and electromagnetic interference shielding of hybrid-stitched carbon fiber composites / *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2018. Vol. 0. N 0. P. 1 – 11. DOI: 10.1177/0731684418787642
26. **Ravandi M., Teo W. S., Yong M. S., Tay T. E.** Prediction of Mode I interlaminar fracture toughness of stitched flax fiber composites / *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 4173 – 4188. DOI: 10.1007/s10853-017 – 1859-y
27. **Abdelal N. R., Donaldson S. L.** The Effect of Stitching with Conductive and Nonconductive Materials on the Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fiber Composites / *Polymer Composites*. 2018. Vol. 40. P. 1 – 11. DOI: 10.1002/pc.24958
28. **Drake D., Sullivan R., Lovejoy A., et al.** Influence of stitching on the out-of-plane behavior of composite materials — A mechanistic review / *Journal of Composite Materials*. 2021. Vol. 55(23). P. 3307 – 3321. DOI: 10.1177/00219983211009290
29. **Ponnusami S. A., Hao Cui, Erice B., et al.** A Wedge-DCB Test Methodology to Characterise High Rate Mode-I Interlaminar Fracture Properties of Fibre Composites / *EPJ Web of Conferences*. 2018. DOI: 10.1051/epjconf/201818302052
30. **Riezzo M. A., Simmons M., González C., Sket F.** Dynamic characterization of interlaminar toughness in carbon fibre epoxy composite laminates / 18th European Conference on Composite Materials. Greece. Athens. 2018. <https://az659834.vo.msecnd.net/eventsairwesteuprod/production-pcoconvin-public/b0c02cb638a647e791ce853c2c19392c>
31. RF Pat. 2627882, V29C 70/08 (2006.01). Method of manufacturing a composite article / Stepanov N. V., Sokolova A. V., Sinitsyn A. Yu., Mazur V. V., Portnova Ya. M.; State Research Center of the Russian Federation “A. G. Romashin ORPE “Tekhnologiya”. — N 2016115135; Publ. August 14, 2017 [in Russian].
32. RF Pat. 2626413, V29C 70/44 (2006.01). Method of manufacturing resin-impregnated composite articles / Stepanov N. V., Sokolova A. V., Voilochnikov A. I., Aleksanyan R. A., Sinitsyn A. Yu.; applicant and patent holder of the Russian Federation on behalf of which the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation. — N 2016108244; Publ. July 27, 2017 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-67-73>

A WALKER-BASED MEAN STRAIN CORRECTION MODELS FOR LOW-CYCLE FATIGUE LIFE PREDICTION

© Anton N. Servetnik

Central Institute of Aviation Motors, 2, Aviamotornaya Street, Moscow, 111116, Russia; e-mail: anservetnik@ciam.ru*Received June 8, 2022. Revised August 25, 2022. Accepted September 29, 2022.*

A Walker-based mean strain correction model of low-cycle fatigue (LCF) life prediction is proposed for high loaded parts. The model is based on a function depending on the strain range and strain ratio controlled in the strain-controlled LCF test of fatigue specimens and a constant reflecting the material sensitivity to strain ratio. The independence from the stress cycle parameters which can change during the strain-controlled LCF test is an obvious advantage of the model. The model was verified using the results of strain-controlled LCF tests of smooth titanium alloy Ti-6Al-4V ELI and iron-based alloy specimens conducted at room temperature. The proposed model was compared to the Smith – Watson – Topper and Walker models that take into account the mean stress effect. The proposed model provided the best prediction accuracy for titanium alloy. For Iron-based alloys the results obtained by the Walker model and the model proposed are close to each other. A simplified model based on the analysis of model parameters taking into account the mean strain effect for predicting fatigue life of aeroengine critical parts is developed using a limited amount of experimental data when only the results of $R_\varepsilon = 0$ tests are known. A comparison of the predicted life with the number of cycles to failure showed satisfactory results of fatigue life prediction for Ti-6Al-4V ELI and Iron-based alloys specimens.

Keywords: low cycle fatigue; fatigue life prediction; strain-life curve; SWT model; Walker model; mean strain; strain-controlled test.

INTRODUCTION

Large number of parts are subjected to cyclic loads, resulting in cyclic stresses and strains in the parts. Crack initiation and failure of parts usually happens in LCF region ($\sim 10^2 - 10^5$ cycles) with elastoplastic deformation in local stress concentration zones. Depending on the part design and combination of external loads, the stresses and strains can be non-symmetrical.

It is known that loading cycle asymmetry is one of the factors having the most impact on fatigue life. The fatigue life of a part in stress concentration zones is estimated using strain-life LCF curves tested in similar or more severe conditions. In this case, the fatigue life estimate is considered conservative.

The strain cycle is characterized by the maximum $\varepsilon_{\max}$ and minimum $\varepsilon_{\min}$ cycle strains or the strain range $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}$ and the mean strain $\varepsilon_m = (\varepsilon_{\max} + \varepsilon_{\min})/2$ (Fig. 1). The strain ratio is the ratio of the minimum strain to the maximum strain $R_\varepsilon = \varepsilon_{\min}/\varepsilon_{\max}$.

It is known that the strain-life LCF curve can be significantly affected by the material properties and material testing conditions. In this paper, to simplify the LCF model a power law equation of

the strain range vs. number of cycles to failure N_f was used [1]

$$\Delta\varepsilon = AN_f^b \quad (1)$$

or its linearized form

$$\log N_f = -\frac{1}{b} \log A + \frac{1}{b} \log \Delta\varepsilon, \quad (2)$$

where A and b are the fatigue coefficient and exponent.

In strain-controlled tests the parameters of the strain cycle are the controlled variables, while the

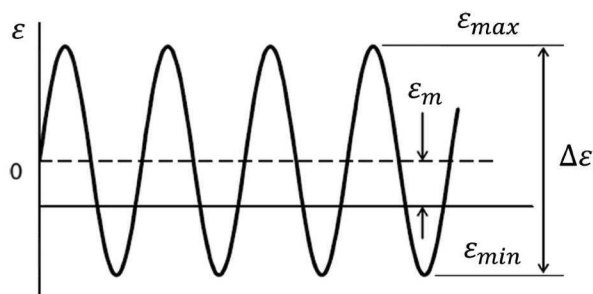


Fig. 1. Strain cycle parameters

number of cycles to failure is an independent (random) variable. The parameters of the stress cycle, like stress range $\Delta\sigma$ and mean stress σ_m , are dependent variables, whose values may change during the test. Usually for constructing the LCF curve with mean stress effect the maximum stress $\sigma_{\max}$ corresponding to the cycle with stabilized hysteresis loop or the value for the half of cycles to failure $\sigma_{\max} = \sigma_{\max}(N_f/2)$ is used.

The relationship between the number of cycles to failure and the parameters of the strain cycle is established based on a series of tests of standard smooth specimens for different values of strain range $\Delta\varepsilon$ and strain ratio R_ε . Strain-life LCF curves for different R_ε are constructed via regression analyses of the test results.

For estimating the life of a part using strain-controlled test results strain range and stress ratio are used. If the stress ratio of part loading and the stress ratio from the test do not match, then the LCF curve with desired strain ratio can be obtained based on a model of a LCF cycle mean stress effect. This model is based on a function of the number of cycles to failure, strain range and stress ratio.

Different models were developed to account for mean stress effect like Morrow [2], Smith – Watson – Topper (SWT) [3], Walker [4], modified by Morrow, SWT, and Walker [5 – 16]. The Morrow model [2] takes into account the mean stresses mostly in the high-cycle fatigue region. The Morrow model, modified by Manson and Halford [5], usually overestimates LCF life, and it is only applicable for steels [11]. For estimating LCF life the SWT and Walker models, as well as their modifications, have been used most often [14 – 17, 20], because they give a good life estimate for many materials [21, 22].

The SWT-based fatigue life prediction model with mean stress effect is described by the following equation

$$\varepsilon_{\text{SWT}} = \sigma_{\max} \Delta\varepsilon = AN_f^b \quad (3)$$

or its linearized form

$$\log N_f = -\frac{1}{b} \log A + \frac{1}{b} \log \sigma_{\max} + \frac{1}{b} \log \Delta\varepsilon. \quad (4)$$

The SWT model is based on the hypothesis of the constant potential strain energy density for the given life. The model assumes that the parameter ε_{SWT} is constant for any combinations of $\sigma_{\max}$ and $\Delta\varepsilon$. For constructing the SWT model only the results for fully reversed tests are used, so it is convenient to use this model in practice when there are no mean stress cycle test results.

The Walker-based fatigue life prediction model with mean stress effect is given by [17]

$$\varepsilon_w = \left(\frac{\sigma_{\max}}{E} \right)^{1-w} (\Delta\varepsilon)^w = AN_f^b. \quad (5)$$

The linearized form of this model is given by

$$\log N_f = -\frac{1}{b} \log A + \frac{w}{b} \log \Delta\varepsilon + \frac{1-w}{b} \log \frac{\sigma_{\max}}{E}, \quad (6)$$

where E is the elasticity modulus, determined directly from an LCF test from the loading branch of the hysteresis loop and w is the Walker fitting constant.

The formulation of the Walker-based model (5) was derived from the classical Walker model [4]

$$\sigma_w = (\sigma_{\max})^{1-w} (\Delta\sigma)^w. \quad (7)$$

This formulation was obtained by dividing both sides of the expression by the elasticity modulus and replacing $\Delta\sigma/E$ with $\Delta\varepsilon$. This transition is not valid from the standpoint of inelastic deformation, however, expression (5) can now be represented in a simple and easy-to-calculate form. The Walker model is based on the assumption that the influence of mean stresses on fatigue differs from material to material. Thus, the constant w varying from 0 to 1 determines material sensitivity to the stress ratio. The smaller w , the more a material is sensitive to the stress ratio. For $w = 0.5$ the Walker model transforms in the SWT model.

When the parameters A , b , and w of Eq. (6) are calculated from regression analysis, the input data includes both the results from fully reversed and mean strain cycle tests. So, the Walker-based models describe material performance for a wide range of stress ratios better than Morrow and SWT models.

The proposed mean strain correction model

From the strain-controlled test results one acquires the controlled parameters like the strain range and strain ratio. The parameters of the stress cycle may vary and not always available for analysis. The models considered in the previous section do not take into account strain ratio. The proposed model is represented in the form of a function of two parameters of a strain-controlled test, strain range and strain ratio [23], and also incorporates the constant w_ε that adjusts for the material sensitivity to strain ratio

$$\varepsilon_w = f(\Delta\varepsilon, R_\varepsilon, w_\varepsilon). \quad (8)$$

This relationship is obtained by dividing both sides of Eq. (7) by elasticity modulus and replacing $\sigma_{\max}/E$ with $\varepsilon_{\max}$ and $\Delta\sigma/E$ with $\Delta\varepsilon$:

$$\varepsilon_w = \varepsilon_{\max}^{1-w_\varepsilon} \Delta\varepsilon^{w_\varepsilon} = \Delta\varepsilon \left(\frac{1}{1-R_\varepsilon} \right)^{1-w_\varepsilon}. \quad (9)$$

Like the Walker model (5), model (9) is not correct for inelastic deformation. However, model (9) accounts for the strain ratio and the material sensitivity to the strain ratio.

A mean strain correction LCF model incorporated in power law equation is formulated as follows

$$\varepsilon_w = \Delta\varepsilon \left(\frac{1}{1-R_\varepsilon} \right)^{1-w_\varepsilon} = AN_f^b. \quad (10)$$

The linearized form is given by

$$\log N_f = -\frac{1}{b} \log A + \frac{1}{b} \log \Delta\varepsilon + \frac{1-w_\varepsilon}{b} \log \frac{1}{1-R_\varepsilon}. \quad (11)$$

The limitation of the model is the condition of pure compression ($\varepsilon_{\max} \leq 0$). The constants A , b , and w_ε of Eq. (11) are determined using two-factor linear regression analysis, where both the results of fully reversed and non-fully reversed loading tests are used.

The proposed corrected mean strain model (9) can also be used for representing the LCF curve in the form of Coffin – Manson [24] and Weibull [25] equations. The model applicability is limited to the range of fatigue life where the model was constructed.

Test results considered

To estimate the quality and compare different models of correcting for mean stresses and strains, the LCF test results for smooth specimens made from Ti-6Al-4V ELI alloy [26, 27] and an Iron-based alloy [17] were used. The tests were conducted according to ASTM E606 [28] at room temperature for both the strain-controlled fully-reversed and mean strain loading cycles. In the test data the number of cycles to failure was in the range of $\sim 10^2 - 10^5$. Tables 1 and 2 show the analysis input data. In Table 1 the maximum stress value $\sigma_{\max}$ for the Ti-6Al-4V ELI alloy was determined as the sum of the stress amplitude σ_a and the mean cycle stress σ_m , $\sigma_{\max} = \sigma_a + \sigma_m$. For the Iron-based alloy the elasticity modulus had the constant value of $E = 189.6$ GPa [17].

Model verification

This section considers the results of constructing strain-life LCF curves using the proposed mean strain correction model (10) and compares this model to the SWT (3) and Walker (5) mean stress correction models. For constructing the SWT model the results of fully reversed testing of specimens were used, while the Walker and the model proposed utilized all test results. To evaluate the quality of the regression models, the standard deviation of the logarithm of the number of cycles to failure (SD) and the coefficient of determination (R^2) were used. To simplify the representation of statistical parameters of the models, it was assumed that the number of cycles to failure is governed by the log-normal distribution, while the mean deviation of the logarithm of the number of cycles to failure is constant in all the considered range. The predicted life N_p is compared to the number of cycles to failure, which is demonstrated

Table 1. Results of testing Ti-6Al-4V ELI [26, 27] specimens

R_ε	$\Delta\varepsilon$, mm/mm	$\sigma_{\max}$, MPa	E , GPa	Cycles to failure
Fully-reversed tests				
-1	0.02	741	107	1880
-1	0.02	698	105	1993
-1	0.02	728	105	2270
-1	0.016	677	106	6457
-1	0.016	690	108	7169
-1	0.014	759	106	24,587
-1	0.014	761	106	24,906
-1	0.012	678	108	62,476
-1	0.012	644	105	64,025
-1	0.012	663	105	103,805
Mean strain tests				
-0.5	0.018	777	106	5258
-0.5	0.018	779	107	5773
-0.5	0.015	792	106	11,350
-0.5	0.015	803	107	11,496
-0.5	0.012	827	106	64,124
0	0.02	778	107	2732
0	0.02	779	105	3362
0	0.016	849	103	5699
0	0.016	761	105	6996
0	0.012	831	105	28,646
0	0.012	838	106	32,736
0.5	0.009	906	105	32,033
0.5	0.009	864	107	49,394
0.5	0.008	922	106	64,961
0.5	0.008	883	105	115,442

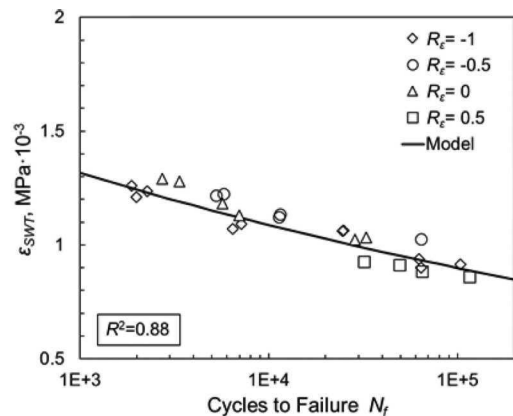


Fig. 2. Equivalent SWT strain versus cycles to failure for Ti-6Al-4V ELI alloy

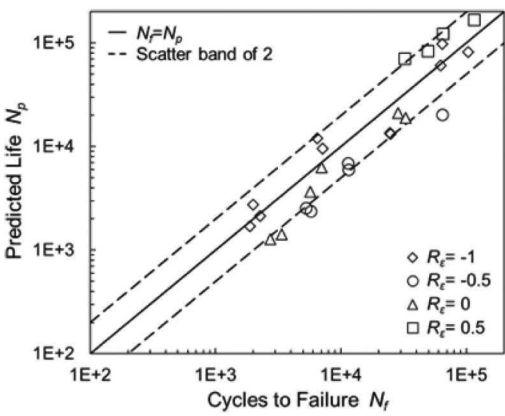


Fig. 3. Comparison between cycles to failure and predicted life using SWT model for Ti-6Al-4V ELI alloy

Table 2. Results of testing Iron-based [17] specimens

R_{ε}	$\Delta\varepsilon$, mm/mm	$\sigma_{\max}$, MPa	Cycles to failure
Fully-reversed tests			
-1	0.006	490	10,223
-1	0.006	536	10,396
-1	0.006	546	8180
-1	0.0097	808	605
-1	0.01	763	672
-1	0.01	778	642
-1	0.015	875	209
-1	0.015	876	340
Mean strain tests			
0	0.006	804	3958
0	0.006	856	3895
0	0.00597	815	3919
0	0.006	885	4050
0	0.006	845	2470
0	0.004	734	16,388
0	0.00393	703	22,896
0	0.004	704	15,388
0	0.004	646	38,648
0	0.004	698	11,960
0.6	0.0075	961	1099
0.6	0.0075	947	1544
0.6	0.0075	779	966
0.6	0.005	858	4665
0.6	0.005	969	4342
0.6	0.005	954	4240
0.6	0.004	1089	7460
0.6	0.004	1007	11,134
0.6	0.004	821	10,876

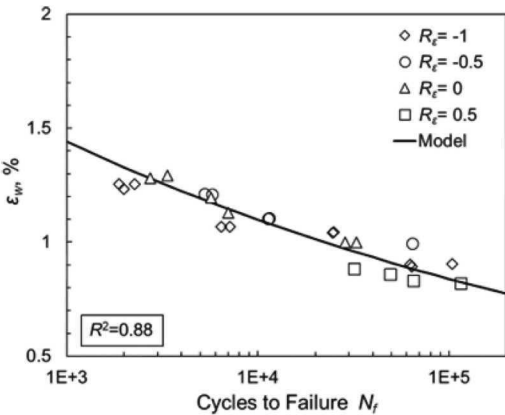


Fig. 4. Equivalent Walker strain versus cycles to failure for Ti-6Al-4V ELI alloy

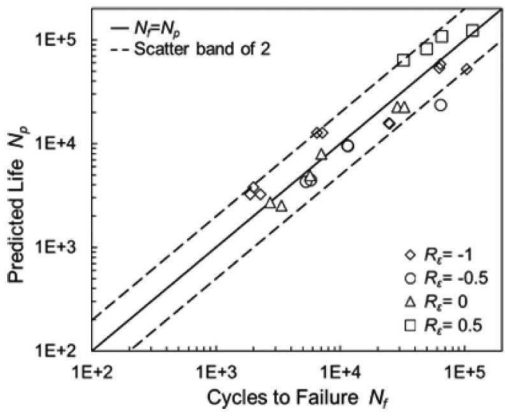


Fig. 5. Comparison between cycles to failure and predicted life using Walker model for Ti-6Al-4V-ELI alloy

by the estimation error. On the diagrams the calculation error is visualized with scatter bands with a

factor of two. The experimental points above the upper band indicate that the estimate is conservative, while the experimental points below the lower band indicate that the estimate is conservative.

Figures 2 – 7 show the relationship of equivalent strain vs. N_f and compares N_p and N_f for the

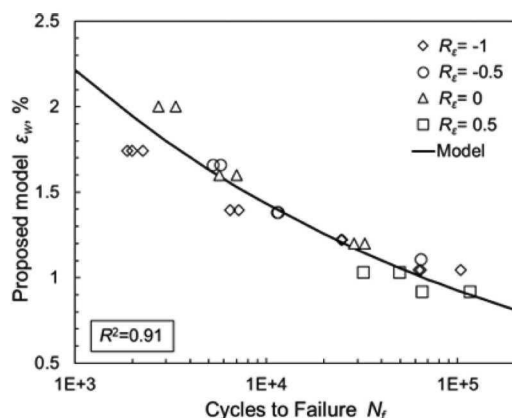


Fig. 6. Proposed equivalent strain (10) versus cycles to failure for Ti-6Al-4V-ELI alloy

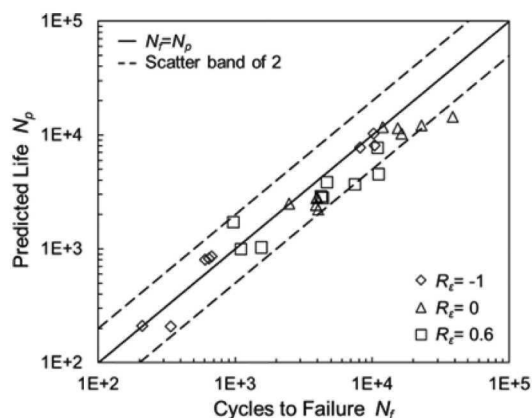


Fig. 8. Comparison between cycles to failure and predicted life using SWT model for iron-based alloy

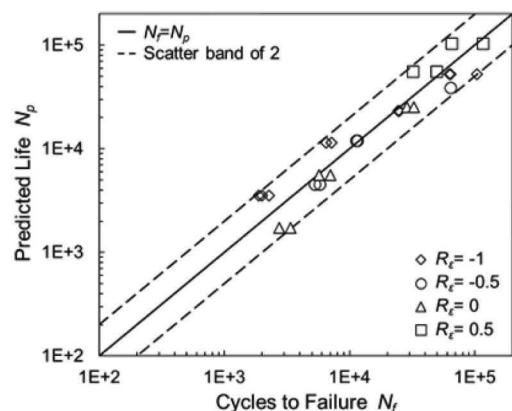


Fig. 7. Comparison between cycles to failure and predicted life using the proposed model (10) for Ti-6Al-4V ELI alloy

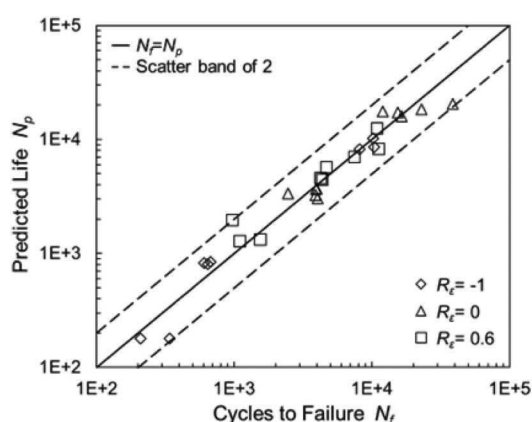


Fig. 9. Comparison between cycles to failure and predicted life using Walker model for iron-based alloy

Ti-6Al-4V ELI alloy. It is seen that four points lie below the lower band for SWT model and one point lie below the lower band for Walker model. The proposed model performs somewhat better compared to the SWT and Walker models because all points are within the error band. Also the statistical estimate of the modeling results indicates that the quality of the proposed regression model is better than for SWT and Walker models (Table 3). However, it should be noted that none of the models give a conservative life estimate for the case of positive strain ratio for the number of cycles to failure $\sim 10^4 - 10^5$. SWT and Walker models yield close results because the Walker constant in model (5) was 0.56, which is close to the value of 0.5.

Figures 8 – 11 compares N_p and N_f for the Iron-based alloy and show the relationship of proposed equivalent strain (10) vs. N_f and compares N_p and N_f for the Iron-based alloy. It is seen that the SWT model is more conservative and less accurate than the Walker model and the model (10) proposed in this paper. For the SWT model, three points were below the lower error band, while only one point

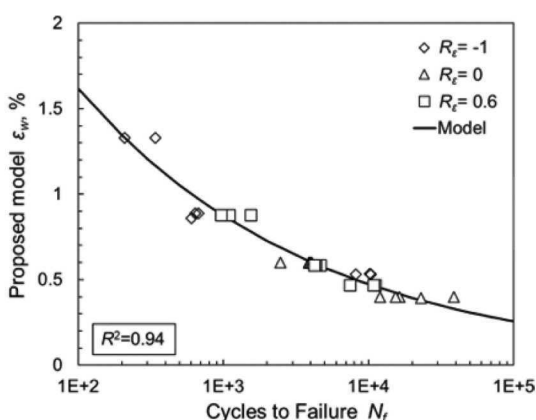


Fig. 10. Proposed equivalent strain (10) versus cycles to failure for iron-based alloy

was below the lower error band for the Walker model and the model proposed. The SD value of the Walker model and the model proposed is much less than that of the SWT model (see Table 3). The re-

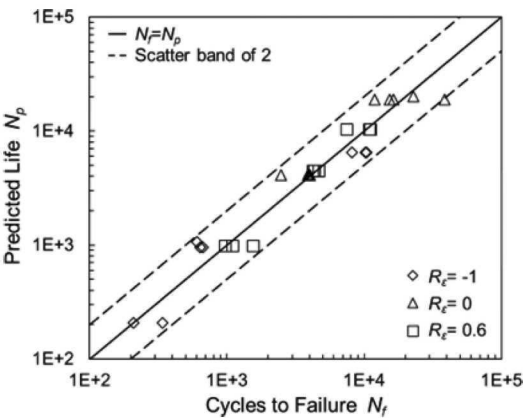


Fig. 11. Comparison between cycles to failure and predicted life using proposed model (10) for Iron-based alloy

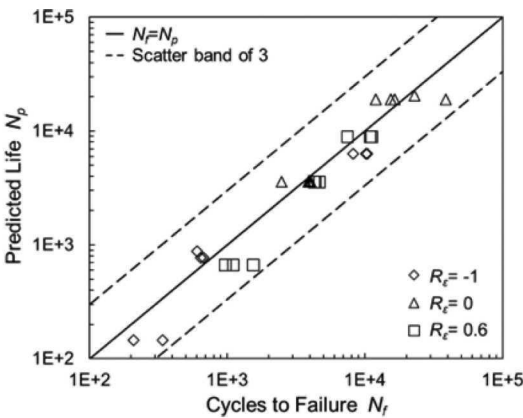


Fig. 13. Comparison between cycles to failure and predicted life using model (12) for iron-based alloy

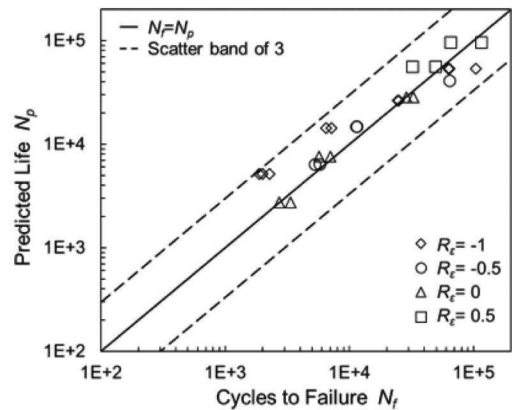


Fig. 12. Comparison between cycles to failure and predicted life using model (12) for Ti-6Al-4V ELI alloy

sults obtained by the Walker model and the model proposed are close to each other.

The presented results of model (10) verification exhibit an acceptable model quality and life prediction accuracy.

Proposed model to be used with a limited amount of experimental data

The analysis of thermal and stress state of aviation gas turbine engines' critical parts made from titanium, iron and nickel alloys, for example, discs and shafts, indicates that most stress concentration zones generally have a cycle with a positive strain ratio. In rare cases, the cycle has a negative strain ratio. In materials' testing for engine parts,

LCF characteristics are determined based on strain-controlled $R_e = -1$ or $R_e = 0$ tests. If a material has only the results of $R_e = 0$ tests, the model can be built and estimation of fatigue life considering positive and negative strain ratios can be done based on proposed model (9) with $w_e = 0.8$

$$\varepsilon_w = \Delta\varepsilon \left(\frac{1}{1 - R_e} \right)^{0.2}.$$

(12)

The selection of the exponent in Eq. (12) is justified by the fact that the Walker constant in model (10) is $w_e = 0.82 - 0.83$ for both the Ti-6Al-4V ELI and Iron-based alloy. The proposed model (12) is of practical interest for predicting fatigue life of critical parts of gas turbine aviation engines when there is limited experimental data. This is an advantage over the SWT model based on fully reversed test results.

The comparison of N_p with N_f for the Ti-6Al-4V ELI and Iron-based alloy specimens using model (12) showed satisfactory results of fatigue life prediction (Figs. 12 and 13). All points lie within the error band of three. The statistical estimate of modeling results showed acceptable model quality (see Table 3). For both materials, $SD \leq 0.2$ and $R^2 > 0.9$.

CONCLUSIONS

This paper proposed a Walker-based mean strain correction model (9) for LCF life prediction of high loaded parts. The model is based on a func-

Table 3. Statistical parameters and Walker constants

Alloy	SWT (3)		Walker (5)			Proposed (10)			Proposed (12)	
	SD	R^2	w	SD	R^2	w_e	SD	R^2	SD	R^2
Ti-6Al-4V ELI	0.27	0.88	0.56	0.20	0.88	0.82	0.17	0.91	0.20	0.91
Iron-based	0.20	0.94	0.60	0.13	0.95	0.83	0.15	0.94	0.16	0.94

tion depending on the strain range and strain ratio controlled in the strain-controlled LCF test and a constant reflecting the material sensitivity to the strain cycle strain ratio. The advantage of the model is its independence from the stress cycle parameters which can change during the strain-controlled LCF test. The model was verified based on results of LCF strain-controlled testing at room temperature of smooth Ti-6Al-4V ELI and Iron-based alloy specimens. The results of verification and comparison with conventional SWT and Walker models considering mean stress effect exhibited an acceptable result of fatigue life prediction. For titanium alloy the proposed model showed the best prediction accuracy. The limitation of the model is the pure compression condition when $\varepsilon_{\max} \leq 0$.

A model (12) for predicting fatigue life of aeroengine' critical parts based on a limited amount of experimental data is also proposed. The model is constructed based on results of strain-controlled $R_\varepsilon = 0$ tests with just two arguments: strain range and strain ratio. The statistical estimate of the modeling results of predicting fatigue life of Ti-6Al-4V ELI and Iron-based alloys also indicated that the quality of the proposed model is satisfactory.

Conflict of interest statement

The author declares no conflict of interest.

REFERENCES

1. American Society for Testing and Materials. ASTM E739-10 (2015), Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (e-N) Fatigue Data. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
2. Socie D. F., Morrow J. Review of Contemporary Approaches to Fatigue Damage Analysis / Risk Fail Anal. Improv. Perform. Reliab. 1980. P. 141 – 194.
3. Smith K., Watson P., Topper T. H. A Stress-Strain Function for the Fatigue of Metals / J. Mater. JMLSA. 1970. N 5. P. 767 – 778.
4. Walker K. The Effect of Stress Ratio During Crack Propagation and Fatigue for 2024-T3 and 7075-T6 Aluminum / Eff. Environ. Complex Load Hist. Fatigue Life. March 1970. P. 1 – 14.
5. Manson S. S., Halford G. R. Practical implementation of the double linear damage rule and damage curve approach for treating cumulative fatigue damage / Int. J. Fract. 1981. Vol. 17. P. 169 – 192.
6. Lorenzo F., Laird C. A new approach to predicting fatigue life behavior under the action of mean stresses / Mater. Sci. Eng. 1984. N 62. P. 205 – 210. DOI: 10.1016/0025-5416(84)90223-4
7. Ince A., Glinka G. A modification of Morrow and Smith — Watson — Topper mean stress correction models / Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2011. N 34. P. 854 – 867. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2011.01577.x
8. Yuan X., Yu W., Fu S., et al. Effect of mean stress and ratcheting strain on the low cycle fatigue behavior of a wrought 316LN stainless steel / Mater. Sci. Eng. A. 2016. N 677. P. 193 – 202. DOI: 10.1016/j.msea.2016.09.053
9. Ince A. A mean stress correction model for tensile and compressive mean stress fatigue loadings / Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2017. N 40. P. 939 – 948. DOI: 10.1111/ffe.12553
10. Bergman J., Seeger T. On the influence of cyclic stress-strain curves, damage parameters and various evaluation concepts on the life prediction by the local approach. In: Proceedings of the 2nd European Conference on Fracture, Darmstadt, Germany. VDI-Report of Progress. Vol. 18. 1979.
11. Dowling N. E. Mechanical Behavior of Materials. — Prentice Hall, 2012.
12. Nihei M., Heuler P., Boller C., Seeger T. Evaluation of mean stress effect on fatigue life by use of damage parameters / Int. J. Fatigue. 1986. N 8. P. 119 – 126. DOI: 10.1016/0142-1123(86)90002-2
13. Kujawski D. A deviatoric version of the SWT parameter / Int. J. Fatigue. 2014. Vol. 67. P. 95 – 102. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2013.12.002
14. Theodore N. High Cycle Fatigue: A Mechanics of Materials Perspective. — Elsevier Science, 2006.
15. Lu S., Su Y., Yang M., Li Y. A Modified Walker Model Dealing with Mean Stress Effect in Fatigue Life Prediction for Aero-engine Disks / Math. Probl. Eng. 2018. DOI: 10.1155/2018/5148278
16. Chang L., Ma T. H., Zhou B. Bin, et al. Comprehensive investigation of fatigue behavior and a new strain-life model for CP-Ti under different loading conditions / Int. J. Fatigue. 2019. Vol. 129.105220. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2019.105220
17. United States & Battelle Memorial Institute. MMPDS-07: Metallic materials properties development and standardization (MMPDS). — Washington, D.C.: Federal Aviation Administration. 2012.
18. Corran R. S. J., Williams S. J. Lifing methods and safety criteria in aero gas turbines / Eng. Fail Anal. 2007. N 14. P. 518 – 528. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2005.08.010
19. Dua D., Vasantharao B. Life Prediction of Power Turbine Components for High Exhaust Back Pressure Applications: Part I — Disks / Proc. ASME Turbo Expo. 2015. 7A. DOI: 10.1115/GT2015-43333
20. Golowin A., Denk V., Riepe A. Probabilistic Damage Tolerance Methodology for Solid Fan Blades and Disks / Int. J. Aerospace Mech. Eng. 2016. N 10. P. 932 – 937. DOI: 10.5281/zenodo.1124413
21. Dowling N. E., Calhoun C. A., Arcari A. Mean stress effects in stress-life fatigue and the Walker equation / Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2009. Vol. 32. P. 163 – 179. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2008.01322.x
22. Dowling N. E. Mean stress effects in strain — life fatigue / Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2009. Vol. 32. P. 1004 – 1019. DOI: 10.1111/j.1460-2695.2009.01404.x
23. Servetnik A. N. A modified Walker model for constructing a low cycle fatigue curve with mean strain effect / Aviation Engines. 2020. N 1(10). P. 39 – 46.
24. Manson S. S., Hirschberg M. H. Fatigue: An Interdisciplinary Approach. — Syracuse: Syracuse University Press, 1964.
25. Weibull W. Fatigue testing and analysis of results. — London: Pergamon Press, 1961.
26. Carrion P. E., Shamsaei N. Strain-based fatigue data for Ti-6Al-4V ELI under fully-reversed and mean strain loads / Data Brief. 2016. N 7. P. 12 – 15. DOI: 10.1016/j.dib.2016.02.014
27. Carrion P. E., Shamsaei N., Daniewicz S. R., Moser R. D. Fatigue behavior of Ti-6Al-4V ELI including mean stress effects / Int. J. Fatigue. 2017. Vol. 99. P. 87 – 100. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2017.02.013
28. ASTM E606/E606M-12. Standard test method for strain-controlled fatigue testing. — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-74-84>

ОБОБЩЕННАЯ АДДИТИВНО-МУЛЬТИПЛИКАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ РИСКОВ НА ОСНОВЕ НЕЧЕТКИХ И ИНТЕРВАЛЬНЫХ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

© Александр Иванович Орлов

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5; e-mail: prof-orlov@mail.ru

*Статья поступила 29 июня 2022 г. Поступила после доработки 15 июля 2022 г.
Принята к публикации 30 августа 2022 г.*

Среди математических моделей исследования рисков важное место занимают аддитивно-мультипликативные. Составляющими таких моделей являются: трехступенчатые иерархические системы рисков (строят для конкретной прикладной ситуации); оценки частных рисков (определяют экспертно для конкретного проекта, продукта и т.п.); показатели весомости конкретных видов частных рисков (находят на основе опроса экспертов в конкретной прикладной области); алгоритмы расчета оценок групповых рисков по оценкам частных рисков и общего риска на основе оценок групповых рисков. В качестве примеров рассмотрены трехступенчатые иерархические системы рисков при выпуске нового инновационного изделия и при выполнении проектов по разработке ракетно-космической техники. Предложен алгоритм аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков общего вида. Оценки частных рисков являются произведениями показателей весомости на показатели выраженности, что соответствует известному способу оценки риска в виде произведения среднего ущерба на вероятность нежелательного события. Оценки групповых рисков строят по оценкам частных рисков аддитивно, а итоговую оценку общего риска рассчитывают по оценкам групповых рисков мультипликативно. В предыдущих работах автора рассмотрен частный случай аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков, в котором, в частности, составляющие модели интерпретированы в терминах теории вероятностей. В данной работе предложено частные риски и коэффициенты весомости оценивать на основе интервальной математики и теории нечеткости. Приведены правила арифметических операций над интервальными и треугольными нечеткими числами. Продемонстрировано применение алгоритма аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков на основе треугольных нечетких чисел на примере оценки рисков реализации инновационных проектов. В рамках интервальной математики рассмотрены оценки рисков при выполнении проектов по разработке ракетно-космической техники. Разработанный в статье подход соответствует основным положениям теории устойчивости математических моделей реальных явлений и процессов, а также результатам системной нечеткой интервальной математики.

Ключевые слова: риск; вероятность; математические методы оценки рисков; аддитивно-мультипликативная модель; экспертные оценки; нечеткие числа; интервальная математика.

GENERALIZED ADDITIVE-MULTIPLICATIVE RISK ESTIMATION MODEL BASED ON FUZZY AND INTERVAL INITIAL DATA

© Alexander I. Orlov

Bauman Moscow State Technical University, 5, 2^{ya} Baumanskaya ul., Moscow, 105005, Russia; e-mail: prof-orlov@mail.ru

Received June 29, 2022. Revised July 15, 2022. Accepted August 30, 2022.

Among the mathematical models of risk research, an important place is occupied by additive-multiplicative models of risk estimation. The components of such models are: three-stage hierarchical risk systems (built for a specific applied situation); partial risk estimators (determined by experts for a specific project,

product, etc.); indicators of the weight of specific types of partial risks (found on the basis of a survey of experts in a particular application area); algorithms for calculating group risk estimators based on partial risk estimators and general risk estimator based on group risk estimators. As examples, three-stage hierarchical risk systems are considered in the production of a new innovative product and in the implementation of projects for the development of rocket and space technology. An algorithm for an additive-multiplicative model for risk estimation of a general form is proposed. Estimates of partial risks are products of weighting indicators by severity indicators, which corresponds to the well-known method of risk estimation in the form of the product of average damage by the probability of an undesirable event. Group risk estimators are built additively from i partial risk estimators, and the final overall risk estimator is calculated multiplicatively from group risk estimators. In previous works of the author, a special case of an additive-multiplicative risk estimation model was considered, in which, in particular, the components of the model were interpreted in terms of probability theory. It is proposed to carry out estimators of partial risks and weight coefficients on the basis of interval mathematics and fuzzy theory. The rules of arithmetic operations on interval and triangular fuzzy numbers are given. The application of the algorithm of the additive-multiplicative risk estimation model based on triangular fuzzy numbers is demonstrated using the example of risk estimation for the implementation of innovative projects. Within the framework of interval mathematics, risk estimators are considered in the implementation of projects for the development of rocket and space technology. The approach developed in this research article corresponds to the main provisions of the theory of stability of mathematical models of real phenomena and processes and to the results of systemic fuzzy interval mathematics.

Keywords: risk; probability; mathematical methods of risk estimation; additive-multiplicative model; expert estimates; fuzzy numbers; interval mathematics.

Введение

Риск мы определяем как нежелательную возможность [1]. В научной и практической деятельности широко используют термин «безопасность». Безопасность и риск непосредственно связаны между собой, являясь как бы «зеркальным отражением» друг друга. Термин «безопасность» — антоним к термину «риск».

Следует отметить фундаментальную серию монографий «Безопасность России», выпускаемую под научным руководством Н. А. Махутова, состоящую из нескольких десятков томов (см., например, [2]).

Укажем ряд научных публикаций по проблемам безопасности и риска, вышедших в свет в 2021 – 2022 гг.

Начнем с техногенного риска. Актуальным проблемам безопасности критически и стратегически важных объектов посвящена работа [3]. Традиционные и перспективные методы обеспечения промышленной безопасности высокорисковых производств боеприпасной отрасли рассмотрены в [4]. Проблемы управления техногенной безопасностью на основе риск-ориентированного подхода освещены в [5]. Управлению рисками на железнодорожном транспорте посвящены публикации [6, 7], на морских технологических комплексах — статьи [8, 9], а анализу электрических цепей — [10].

Экологические и природные риски рассмотрены в [11 – 13], проблемы риска и безопасности в различных сферах общественной жизни — в [14 – 16]. Наблюдаем значительно большее, чем в других областях, число работ по теории и практике управления рисками в экономике и управлении [17, 18]. Часто используется термин «риск-

менеджмент» [19 – 21]. Есть и общие работы по принятию решений в условиях риска [22].

Математическим методам и моделям исследования рисков посвящена обобщающая статья [1]. Среди них важное место занимают аддитивно-мультипликативные модели оценки рисков, основанные на трехступенчатых иерархических системах рисков, в которых по оценкам частных рисков определяют групповые оценки, а те в свою очередь объединяют в интересующую исследователя оценку общего риска. В аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков выделим следующие составляющие:

- 1) трехступенчатая иерархическая система рисков (строят для конкретной прикладной ситуации);

- 2) оценки частных рисков (определяют экспертно для конкретного проекта, продукта и т.п.);

- 3) показатели весомости (значимости, весомости, существенности, важности) конкретных видов частных рисков (находят на основе опроса экспертов в конкретной прикладной области);

- 4) алгоритмы расчета оценок групповых рисков по оценкам частных рисков и общего риска на основе оценок групповых рисков (по этим алгоритмам модели рассматриваемого вида получили свое название, поскольку на нижнем уровне оценки групповых рисков строят по оценкам частных рисков аддитивно, а на верхнем уровне итоговую оценку риска рассчитывают по оценкам групповых рисков по мультипликативной схеме).

В предыдущих работах (см. [1, 23] и др.) частные риски мы оценивали баллами 0, 1, 2, 3, 4, 5, а коэффициенты весомости — вещественными

(действительными) числами. В настоящей статье предлагаем обобщенную аддитивно-мультипликативную модель, в которой однозначные оценки частных рисков и коэффициенты весомости заменены их нечеткими аналогами, а именно — нечеткими треугольными числами или интервальными числами.

Частные и групповые риски для двух иерархических систем

Аддитивно-мультипликативную модель оценки рисков можно использовать в различных предметных областях, при этом она достаточно проста и приспособлена для практических применений и расчетов. В терминологии В. В. Налимова [24] это — эскизная модель. В качестве примеров рассмотрим оценки рисков при выпуске нового инновационного изделия и при выполнении проектов по разработке ракетно-космической техники.

Вначале нами была разработана аддитивно-мультипликативная модель оценки рисков выполнения инновационных проектов в вузах (с участием внешнего партнера). Затем модель рассматриваемого типа применили для оценки рисков при выпуске нового инновационного изделия.

Рассмотрим риск того, что выпуск инновационного изделия будет сорван. В соответствии с [1] классифицируем частные риски как производственные, коммерческие, финансовые и глобальные, выделяя соответствующие группы.

Чтобы оценить риск того, что производственные риски отрицательно повлияют на реализацию проекта (сорвут его выполнение в срок), введем следующие частные риски:

R_{11} — недооценка сложности производства, что приводит к высокому проценту бракованной продукции;

R_{21} — принципиальные ошибки при проектировании, из-за которых невозможно наладить непрерывное производство продукции;

R_{31} — риски несчастных случаев на производстве;

R_{41} — риски, связанные с возможным отсутствием (болезнь, увольнение) специалистов, без которых не может быть налажено производство, а также проблемы, сопряженные с другими непосредственными участниками работы.

Чтобы оценить риск того, что коммерческие риски отрицательно повлияют на реализацию проекта, введем следующие частные риски:

R_{12} — связаны с деятельностью поставщиков (сроки, качество и объем поставки и т.д.);

R_{22} — с потребителями (непривлекательная продукция, т.е. плохой маркетинг, высокая цена, изменение ситуации на рынке и т.д.);

R_{32} — с деятельностью конкурентов (запуск конкурентами аналогичных товаров, сговор между ними и т.д.);

R_{42} — с деятельностью органов государственной и муниципальной власти, общественных организаций.

Чтобы оценить риск того, что финансовые риски отрицательно повлияют на реализацию проекта, введем следующие частные риски:

R_{13} — связаны с изменением законодательства;

R_{23} — с колебаниями курсов валют, курсов акций;

R_{33} — с ростом цен (инфляцией).

Чтобы оценить риск того, что глобальные риски отрицательно повлияют на реализацию проекта, введем следующие частные риски:

R_{14} — государственные и международные риски;

R_{24} — природные риски.

Всего выделено 13 частных рисков. Каждый из них можно детализировать дальше, конструируя четвертый иерархический уровень, пятый, и т.д. Однако для получения предварительной оценки риска по нашей экспертной оценке достаточно использовать трехуровневые иерархические системы рисков.

Аддитивно-мультипликативная модель оценки рисков оказалась полезной и в ракетно-космической отрасли. Определим риск того, что проект по разработке ракетно-космической техники не будет выполнен в срок. В рассматриваемом случае групповые риски соответствуют следующим последовательным этапам:

- 1) подготовка концепции;
- 2) подготовка аванпроекта и эскизного проекта;
- 3) разработка конструкторской и технологической документации;
- 4) изготовление опытного образца;
- 5) наземные испытания;
- 6) корректировка документации по итогам документации;
- 7) летные испытания и доработка документации для производства;
- 8) запуск.

По всем восьми группам выделено 44 частных риска. Все они указаны в статье [23]. Здесь в качестве примера приведем перечень частных рисков по этапу 4 «Изготовление опытного образца», вызванных разными обстоятельствами:

R_{14} — ошибками при изготовлении деталей и блоков;

R_{24} — ошибками при сборке;

R_{34} — недостатком ресурсов (станочного парка, кадровых, компьютерных, временных и др.);

R_{44} — невыполнением обязательств смежниками и субподрядчиками;

R_{54} — организационным процессом (риск срыва работ из-за плохой их организации);

R_{64} — действиями поставщиков сырья, комплектующих, материалов (низкое качество, нарушение сроков);

R_{74} — другими внешними причинами.

В любой конкретной ситуации создание аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков начинается с разработки трехуровневой иерархической системы рисков.

Алгоритм аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков

Исходим из трехуровневой иерархической системы рисков, в которой выделены m групп рисков, j -я из которых включает $k(j)$ частных рисков R_{ij} , где $i = 1, 2, \dots, k(j), j = 1, 2, \dots, m$ (см. примеры в предыдущем разделе).

Каждый из частных рисков (факторов риска) второго порядка R_{ij} имеет два показателя — выраженность X_{ij} (показывает частоту встречаемости) и весомость A_{ij} (насколько влияет на риск более высокого уровня). Эти показатели можно оценивать на основе различных моделей — вероятностно-статистической, интервальной, нечеткой.

Принимаем, что оценка Q_{ij} риска R_{ij} имеет вид

$$Q_{ij} = A_{ij}X_{ij}, \quad (1)$$

где A_{ij} — показатель весомости (важности), например, оценка экономических потерь, вызванных данным видом риска; X_{ij} — показатель его выраженности (величины). Эта формула обобщает известный способ оценки риска как произведения среднего ущерба (математического ожидания ущерба) на вероятность нежелательного события [1].

Оценка группового риска Q_i для группы i имеет вид

$$Q_i = Q_{i1} - Q_{i2} - \dots - Q_{ik(i)} = A_{i1}X_{i1} + A_{i2}X_{i2} + \dots + A_{ik(i)}X_{ik(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (2)$$

т.е. оценка группового риска равна сумме оценок частных рисков, входящих в эту группу.

Общий риск Q выражается через групповые риски следующим образом:

$$Q = 1 - (1 - Q_1)(1 - Q_2) \dots (1 - Q_m). \quad (3)$$

Формулы (1) – (3) полностью описывают алгоритм расчетов в аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков. Оценки групповых рисков определяются по оценкам частных рисков аддитивно, а оценка общего (итогового) риска

выражается через оценки групповых рисков мультипликативно.

Общий риск Q может быть использован при оценке целесообразности реализации проекта, при определении приоритетности реализации проектов, при планировании распределения ресурсов на следующем интервале планирования (это важно в случае неудачной реализации проекта). В целях управления рисками оценка общего риска Q может быть использована для выявления влияния на него того или иного частного или группового фактора, оптимизации выбора изменений значений факторов с учетом имеющихся ресурсов.

Экспертные оценки активно используются на всех этапах построения и использования аддитивно-мультипликативной модели — при построении иерархической системы рисков, определении значений коэффициентов весомости, а затем — при выборе значений коэффициентов выраженности для конкретных проектов.

Интерпретация аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков в терминах теории вероятностей

В этом подходе [1, 23] оценка риска Q — это дополнение до единицы вероятности P успешной реализации связанного с ним события, т.е. $P = 1 - Q$. Частному риску соответствует вероятность того, что соответствующее рисковое событие не осуществится, групповому риску — вероятность того, что этап разработки ракетно-космической техники будет успешно выполнен в срок, риску при выпуске нового инновационного изделия — вероятность того, что входящие в группу частные риски не мешают реализации проекта.

Цель разработки модели — оценка риска R наступления нежелательного события. Для расчета этого риска часто применяют вероятностную модель, согласно которой наступление нежелательного события B является случайным событием — подмножеством множества всех возможных элементарных событий. Риск (нежелательное событие) будем обозначать R , его числовую вероятностную оценку Q . Пусть Q — вероятность наступления нежелательного события R , тогда $P = 1 - Q$ есть вероятность того, что нежелательного события удастся избежать. Для простоты изложения пусть Q — вероятность неудачи, тогда $P = 1 - Q$ есть вероятность успеха, например, вероятность успешного выполнения инновационно-инвестиционного проекта по созданию изделия ракетно-космической техники (или его определенного этапа). В дальнейшем описании модели используется двойственность Q и P (с прикладной точки зрения важна оценка риска Q , в то

время как модель описывается с помощью вероятностей P).

Если рисковые события для частных рисков несовместны, то оценка группового риска определяется формулой (2). Отметим, что если эти события независимы, а соответствующие оценки рисков Q_{ij} малы, то формула (2) также справедлива с точностью до бесконечно малых более высокого порядка. Это следует из того, что

$$P_i = P_{i1}P_{i2}...P_{ik(i)} = (1 - Q_{i1})(1 - Q_{i2})...(1 - Q_{ik(i)}) = 1 - Q_{i1} - Q_{i2} - ... - Q_{ik(i)} \quad (4)$$

с точностью до бесконечно малых более высокого (чем Q_{ij}) порядка. Таким образом, два принципиально разных подхода (несовместность и независимость) дают одно и то же численное значение (в асимптотике), что повышает обоснованность использования формулы (2).

Агрегирование групповых рисков основано на предположении, что различные группы рисков действуют независимо, т.е. независимы соответствующие рисковые события. Тогда вероятность успешной реализации

$$P = P_1P_2...P_m$$

и соответственно общий риск

$$Q = 1 - P = 1 - P_1P_2...P_m.$$

Как известно [1], для исследования рисков применяют математические модели и методы трех типов — вероятностно-статистические, интервальные и нечеткие. Понятие вероятности использовать в интервальных и нечетких моделях зачастую нецелесообразно. При разработке и применении интервальной математики и теории нечеткости алгоритм аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков основан непосредственно на формулах (1) и (3), входящие в них величины не имеют вероятностных аналогов.

Построение системы оценок частных рисков и коэффициентов весомости

Вначале обсудим оценку выраженности X_{ij} . Если есть обучающая выборка, то X_{ij} целесообразно рассчитывать по статистическим данным (как частоту реализации нежелательного события). Альтернативный подход — применение той или иной технологии экспертного оценивания. В обоих подходах естественно давать оценки рисков с помощью лингвистических переменных.

В работах [1, 23] частные риски описывались лингвистическими переменными с шестью градациями, каждая из которых формировалась в тер-

минах той или иной степени выраженности риска и кодировалась с помощью целых чисел от нуля до пяти. А именно, использовалась, например, следующая система значений: 0 — практически невозможное событие (с вероятностью не более 0,000001); 1 — крайне маловероятное событие (с вероятностью от 0,000001 до 0,0005); 2 — маловероятное событие (вероятность от 0,0005 до 0,001); 3 — событие с вероятностью, которой нельзя пренебречь (от 0,001 до 0,01); 4 — достаточно вероятное событие (вероятность от 0,01 до 0,1); 5 — событие с заметной вероятностью (более 0,1). Полученные от экспертов балльные оценки рисков X_{ij} измерены в порядковой шкале.

Рассмотрим различные возможности обобщения подхода, развитого в наших работах [1, 23] и др. В аддитивно-мультипликативных моделях оценки рисков можно использовать и различные иные системы значений для оценки частных рисков. А именно, может быть выбрано другое количество градаций. Численные значения оценок рисков не обязательно выбирать из множества $\{0, 1, 2, 3, 4, 5\}$. Градации могут быть описаны различными способами. Так, в [23] практически невозможное событие — это событие с вероятностью не более 0,01 (а не событие с вероятностью не более 0,000001, как выше).

Для применения формул (1) – (3) необходимы численные оценки рисков X_{ij} для конкретных объектов экспертизы (изделий, проектов и т.п.). Их получают в результате использования той или иной экспертной технологии. При этом эксперты должны быть хорошо знакомы с конкретными изделиями или проектами.

Для оценки показателей весомости (важности) A_{ij} (они одни и те же для всех проектов) также привлекают экспертов, но другой специализации — тех, кто знаком со всем многообразием рассматриваемых объектов экспертизы. Выбор набора чисел A_{ij} должен быть согласован с выбором значений оценок рисков. Так, при использовании вероятностно-статистических моделей вероятности должны быть неотрицательны (т.е. оценки рисков не должны превышать единицу). Например, при использовании принятой в [1, 23] системы значений оценок рисков максимальный риск достигается, когда эти значения равны пяти. Естественно принять, что соответствующая вероятность при этом равна нулю, а потому суммы $A_{i1}, A_{i2}, ..., A_{ik(i)}$ при любом $i = 1, 2, ..., m$ должны равняться $1/5$.

Арифметические операции над интервальными и нечеткими числами

Исходная информация для применения алгоритма аддитивно-мультипликативной модели

оценки рисков — это оценки выраженности X_{ij} и показатели весомости A_{ij} . Оценки рисков рассчитываются по формулам (1) – (3).

В предыдущих работах [1, 23] X_{ij} и A_{ij} — числа. Однако очевидно, что на практике значения X_{ij} и A_{ij} определяются лишь с некоторой точностью, имеют погрешности. В соответствии с теорией устойчивости математических методов и моделей [25] целесообразно использовать алгоритмы оценки рисков, в которых вместо вещественных чисел исходная информация — это интервальные или нечеткие числа X_{ij} и A_{ij} .

Основная задача нашего исследования — разработка и апробация алгоритмов оценки размытости (погрешности) итоговых оценок общего риска на основе погрешностей оценок частных рисков и показателей весомости.

Для описания размытости исходных величин будем использовать два математических инструмента — интервальные числа и нечеткие треугольные числа.

В интервальной математике вещественные числа заменяются на интервалы (a, b) , где $a \leq b$. Интервальное число (a, b) можно записать как $(c - \Delta, c + \Delta)$ или $c \pm \Delta$, где $c = (a + b)/2$ и $\Delta = (b - a)/2$; здесь Δ — погрешность определения интервального числа, т.е. показатель его размытости.

Арифметические операции над интервальными числами (a, b) и (c, d) определяются следующим образом. Для любых вещественных чисел a, b, c, d сумма и разность таковы:

$$(a, b) + (c, d) = (a + c, b + d),$$

$$(a, b) - (c, d) = (a - d, b - c).$$

Для неотрицательных вещественных чисел a, b, c, d произведение и частное задаются формулами

$$(a, b) \times (c, d) = (ac, bd), \quad (a, b)/(c, d) = (a/d, b/c).$$

Нечеткие числа описываются своими функциями принадлежности. Будем использовать треугольные нечеткие числа, которые задаются тремя вещественными числами $a \leq b \leq c$, у которых функция принадлежности равна нулю левее a , линейно возрастает от нуля до единицы на отрезке $[a, b]$, линейно убывает от единицы до нуля на отрезке $[b, c]$ и равна нулю правее c . Таким образом, функция принадлежности определяется треугольником с вершинами в точках $(a, 0)$, $(b, 1)$ и $(c, 0)$, что и объясняет ее название. Треугольное нечеткое число полностью описывается вектором (a, b, c) .

Отметим, что интервальное число (a, b) можно рассматривать как нечеткое число с функцией

принадлежности, которая равна нулю левее a , равна единице на отрезке $[a, b]$ и равна нулю правее b .

Введем арифметические операции над треугольными нечеткими числами (a_1, b_1, c_1) и (a_2, b_2, c_2) . Сумма и разность этих чисел таковы:

$$(a_1, b_1, c_1) + (a_2, b_2, c_2) = (a_1 + a_2, b_1 + b_2, c_1 + c_2),$$

$$(a_1, b_1, c_1) - (a_2, b_2, c_2) = (a_1 - a_2, b_1 - b_2, c_1 - c_2).$$

Для неотрицательных вещественных чисел a_1 и a_2 произведение и частное треугольных нечетких чисел задаются формулами

$$(a_1, b_1, c_1) \times (a_2, b_2, c_2) = (a_1 a_2, b_1 b_2, c_1 c_2),$$

$$(a_1, b_1, c_1)/(a_2, b_2, c_2) = (a_1/c_2, b_1/b_2, c_1/a_2).$$

Таблица 1. Исходные оценки рисков реализации инновационных проектов

Table 1. Initial risk estimators for the implementation of innovative projects

Исходные данные	Оценки частных рисков для пяти проектов				
Коэффициенты весомости	Проект 1	Проект 2	Проект 3	Проект 4	Проект 5
Производственные риски					
0,08	1	2	0	2	1
0,07	0	1	0	1	1
0,02	0	0	0	0	0
0,03	1	0	0	0	1
Q_1	0,11	0,23	0	0,23	0,18
Коммерческие риски					
0,05	0	1	1	1	1
0,07	1	2	5	1	2
0,02	0	1	1	1	0
0,06	1	1	1	1	1
Q_2	0,13	0,27	0,48	0,2	0,25
Финансовые риски					
0,06	0	0	0	0	0
0,07	1	1	1	1	1
0,07	0	0	0	0	0
Q_3	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Глобальные риски					
0,11	1	1	1	1	1
0,09	0	0	0	0	0
Q_4	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Оценки рисков реализации инновационных проектов					
Q	0,36	0,53	0,57	0,49	0,49

Из всех видов нечетких чисел мы выбрали для моделирования треугольные нечеткие числа, поскольку они описываются небольшим числом параметров (три), а результаты арифметических операций над ними не выводят за пределы множества треугольных нечетких чисел. В аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков могут быть использованы нечеткие числа с другими функциями принадлежности, однако расчеты и интерпретация их результатов при этом существенно усложняются.

Оценки рисков при выпуске нового инновационного изделия

Продemonстрируем применение алгоритма аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков, основанного на формулах (1) – (3), на примере оценки рисков реализации инновационных проектов.

В табл. 1 приведены исходные данные — оценки частных рисков для пяти проектов и ко-

эффициенты весомости — без учета их погрешностей. Наименования частных рисков приведены в разделе «Частные и групповые риски для двух иерархических систем».

В табл. 2 и 3 представлены оценки рисков реализации инновационных проектов в случае, когда частные риски и коэффициенты весомости описываются треугольными нечеткими числами. Табл. 2 соответствует ситуации, когда нижние и верхние границы для оценок частных рисков отклоняются от их средних значений (см. табл. 1) на $\pm 0,5$, а коэффициенты весомости — на $\pm 0,005$. В табл. 3 допустимые отклонения в два раза больше: для оценок частных рисков — до $\pm 1,0$, а для коэффициентов весомости — до $\pm 0,01$.

Анализ данных табл. 1 показывает, что риски реализации рассматриваемых инновационных проектов довольно велики — от 0,36 до 0,57. Следовательно, необходимо выработать приемы снижения выраженности частных рисков, а также

Таблица 2. Оценки рисков реализации инновационных проектов с треугольными нечеткими числами A_{in} вида $A = (a - 0,005, a, a + 0,005)$ и X_{in} вида $X = (x - 0,5, x, x + 0,5)$

Table 2. Risk estimators for the implementation of innovative projects with triangular fuzzy numbers A_{in} of the form $A = (a - 0.005, a, a + 0.005)$ and X_{in} of the form $X = (x - 0.5, x, x + 0.5)$

Коэффициенты весомости	Оценки частных рисков для пяти проектов				
	Проект 1	Проект 2	Проект 3	Проект 4	Проект 5
Производственные риски					
(0,075, 0,08, 0,085)	(0,5, 1, 1,5)	(1,5, 2, 2,5)	(0, 0, 0,5)	(1,5, 2, 2,5)	(0,5, 1, 1,5)
(0,065, 0,07, 0,075)	(0, 0, 0,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0, 0, 0,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)
(0,015, 0,02, 0,025)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)
(0,025, 0,03, 0,035)	(0,5, 1, 1,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0,5, 1, 1,5)
Q_1	(0,05, 0,11, 0,23)	(0,14, 0,23, 0,35)	(0, 0, 0,11)	(0,14, 0,23, 0,35)	(0,08, 0,18, 0,30)
Коммерческие риски					
(0,045, 0,05, 0,055)	(0, 0, 0,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)
(0,065, 0,07, 0,075)	(0,5, 1, 1,5)	(1,5, 2, 2,5)	(4, 5, 5,5)	(0,5, 1, 1,5)	(1,5, 2, 2,5)
(0,015, 0,02, 0,025)	(0, 0, 0,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0, 0, 0,5)
(0,055, 0,06, 0,065)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)
Q_2	(0,06, 0,13, 0,25)	(0,15,0, 27,0, 40)	(0,35, 0,48, 0,59)	(0,09, 0,20, 0,33)	(0,15, 0,25, 0,38)
Финансовые риски					
(0,055, 0,06, 0,065)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0,0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)
(0,065, 0,07, 0,075)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)
(0,065, 0,07, 0,075)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)
Q_3	(0,03, 0,07, 0,18)	(0,03,0, 07,0, 18)	(0,03,0, 07,0, 18)	(0,03, 0,07, 0,18)	(0,03,0, 07,0, 18)
Глобальные риски					
(0,105, 0,11, 0,115)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)	(0,5, 1, 1,5)
(0,085, 0,09, 0,095)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)	(0, 0, 0,5)
Q_4	(0,05, 0,11, 0,22)	(0,05, 0,11, 0,22)	(0,05,0, 11,0, 22)	(0,0, 11,0, 34)	(0,05,0, 11,0, 22)
Нечеткие оценки рисков реализации инновационных проектов					
Q	(0,18, 0,36, 0,63)	(0,34, 0,53, 0,76)	(0,40,0, 57,0, 77)	(0,29, 0,49, 0,72)	(0,28, 0,49, 0,73)

подготовиться к возможному срыву выполнения проекта в срок. Рассчитанные интервалы для общего риска (см. последние строки табл. 2 и 3) не

являются малыми и заметно расширяются при увеличении возможного разброса значений оценок частных рисков и коэффициентов. Констати-

Таблица 3. Оценки рисков реализации инновационных проектов с треугольными нечеткими числами A_{in} вида $A = (a - 0,01, a, a + 0,01)$ и X_{in} вида $X = (x - 1, x, x + 1)$

Table 3. Risk estimators for the implementation of innovative projects with triangular fuzzy numbers A_{in} of the form $A = (a - 0.01, a, a + 0.01)$ and X_{in} of the form $X = (x - 1, x, x + 1)$

Коэффициенты весомости	Оценки частных рисков для пяти проектов				
	Проект 1	Проект 2	Проект 3	Проект 4	Проект 5
Производственные риски					
(0,07, 0,08, 0,09)	(0, 1, 2)	(1, 2, 3)	(0, 0, 1)	(1, 2, 3)	(0, 1, 2)
(0,06, 0,07, 0,08)	(0, 0, 1)	(0, 1, 2)	(0, 0, 1)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)
(0,01, 0,02, 0,03)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
(0,02, 0,03, 0,04)	(0, 1, 2)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 1, 2)
Q_1	(0, 0,11, 0,37)	(0,07, 0,23, 0,50)	(0, 0, 0,24)	(0,07, 0,23, 0,50)	(0, 0,18, 0,45)
Коммерческие риски					
(0,04, 0,05, 0,06)	(0, 0, 1)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)
(0,06, 0,07, 0,08)	(0, 1, 2)	(1, 2, 3)	(4, 5, 5)	(0, 1, 2)	(1, 2, 3)
(0,01, 0,02, 0,03)	(0, 0, 1)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 0, 1)
(0,05, 0,06, 0,07)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)
Q_2	(0, 0,13, 0,39)	(0,06, 0,27, 0,56)	(0,24, 0,48, 0,72)	(0, 0,20, 0,48)	(0,06, 0,25, 0,53)
Финансовые риски					
(0,05, 0,06, 0,07)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
(0,06, 0,07, 0,08)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)
(0,06, 0,07, 0,08)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
Q_3	(0, 0,07, 0,31)	(0, 0,07, 0,31)	(0, 0,07, 0,31)	(0, 0,07, 0,31)	(0, 0,07, 0,31)
Глобальные риски					
(0,10, 0,11, 0,12)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)	(0, 1, 2)
(0,08, 0,09, 0,10)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
Q_4	(0, 0,11, 0,34)	(0, 0,11, 0,34)	(0, 0,11, 0,34)	(0, 0,11, 0,34)	(0, 0,11, 0,34)
Нечеткие оценки рисков реализации инновационных проектов					
Q_4	(0, 0,36, 0,82)	(0,13, 0,53, 0,9)	(0,24, 0,57, 0,9)	(0,07, 0,49, 0,88)	(0,06, 0,49, 0,88)

Таблица 4. Оценки рисков успешного выполнения проектов по разработке ракетно-космической техники (моделирование с помощью интервальных чисел)

Table 4. Risk estimators of the successful implementation of projects for the development of rocket and space technology (modeling using interval numbers)

Этап разработки проекта	Проект 1		Проект 2	
	$[Q_{i1}, Q_{i2}]$	$Q_i \pm \Delta Q_i$	$[Q_{i1}, Q_{i2}]$	$Q_i \pm \Delta Q_i$
1. Концепция	[0,126, 0,366]	0,246 $\pm$ 0,12	[0,031, 0,178]	0,105 $\pm$ 0,074
2. Разработка проекта	[0,075, 0,286]	0,181 $\pm$ 0,106	[0,033, 0,196]	0,115 $\pm$ 0,082
3. Разработка рабочей документации	[0,079, 0,306]	0,193 $\pm$ 0,114	[0,035, 0,198]	0,117 $\pm$ 0,082
4. Изготовление опытных изделий	[0,140, 0,414]	0,277 $\pm$ 0,137	[0,028, 0,204]	0,116 $\pm$ 0,088
5. Наземная отработка	[0,209, 0,444]	0,327 $\pm$ 0,118	[0,029, 0,192]	0,111 $\pm$ 0,082
6. Корректировка документации	[0,065, 0,246]	0,156 $\pm$ 0,091	[0,011, 0,148]	0,080 $\pm$ 0,067
7. Летные испытания	[0,244, 0,532]	0,388 $\pm$ 0,144	[0,024, 0,186]	0,105 $\pm$ 0,081
8. Запуск	[0,162, 0,410]	0,289 $\pm$ 0,124	[0,022, 0,174]	0,098 $\pm$ 0,076
Проект в целом	[0,700, 0,979]	0,840 $\pm$ 0,140	[0,195, 0,805]	0,500 $\pm$ 0,305

руем, что завышение точности выводов нецелесообразно. Это утверждение соответствует результатам теории устойчивости математических моделей реальных явлений и процессов [25].

Оценки рисков при выполнении проектов по разработке ракетно-космической техники

Применим алгоритм аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков, основанный на формулах (1) – (3), к исходным данным для двух проектов при разработке космической техники. Трехуровневая иерархическая система рисков описана в разделе «Частные и групповые риски для двух иерархических систем». Значения оценок 44 частных рисков и соответствующих коэффициентов весомости (без погрешностей) для двух проектов приведены в [23]. Будем исходить из интервальных аналогов этих величин, которые введены по следующим правилам.

Оценке частного риска 0 соответствует интервал $[0; 0,5]$, оценке 1 — интервал $[0,5; 1,5]$, оценке 2 — интервал $[1,5; 2,5]$, оценке 3 — интервал $[2,5; 3,5]$, оценке 4 — интервал $[3,5; 4,5]$, оценке 5 — интервал $[4,5; 5,0]$. Коэффициенты весомости $[A_1, A_2] = [A - 0,004; A + 0,004]$, где A — значения для соответствующего частного риска [4].

Результаты расчетов приведены в табл. 4, а именно — интервальные оценки рисков этапов $[Q_{i1}, Q_{i2}]$ и их альтернативные записи $Q_i \pm \Delta Q_i$, где $i = 1, 2, \dots, 8$, а также интервальная оценка общего риска.

Накапливаясь от этапа к этапу, численная оценка риска для проекта 1 возрастает до явно недопустимого значения $0,840 \pm 0,140$, при котором погрешность составляет всего лишь 16,67 % от центрального значения. Следовательно, проект 1 с высокой вероятностью не будет выполнен в срок.

Для проекта 2, накапливаясь от этапа к этапу, оценка общего риска доходит до $0,500 \pm 0,305$, соответственно вероятность успешного выполнения проекта 2 (т.е. в срок) близка к значению 0,5 с погрешностью, составляющей 61 % от центрального значения. Следовательно, проект 2 с равной вероятностью может быть как выполнен в срок, так и не выполнен.

Выводы

Аддитивно-мультипликативная модель оценки рисков обобщена для случая описания частных рисков и коэффициентов весомости интервальными и треугольными нечеткими числами. Построение системы оценок частных рисков и коэффициентов весомости освобождено от из-

лишних предположений, принятых в предыдущих работах автора.

В качестве примеров рассмотрено применение предлагаемого подхода для оценки рисков реализации инновационных проектов (моделирование с помощью треугольных нечетких чисел) и рисков успешного выполнения проектов по разработке ракетно-космической техники (моделирование с помощью интервальных чисел).

Проблемы оценки рисков проектов при создании ракетно-космической техники на основе аддитивно-мультипликативной модели рассмотрены в [1, 23]. Эта модель включена в учебные курсы МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Необходимость обобщения аддитивно-мультипликативной модели оценки рисков в целях описания частных рисков и коэффициентов весомости интервальными и треугольными нечеткими числами обоснована в [1]. Разработанный в данной работе подход соответствует основным положениям теории устойчивости математических моделей реальных явлений и процессов [25] и результатам системной нечеткой интервальной математики [26].

Обобщенная аддитивно-мультипликативная модель оценки рисков на основе нечетких и интервальных исходных данных может успешно применяться в различных прикладных областях для оценки рисков и управления ими.

Благодарности

Автор благодарен А. А. Григорьевой и А. А. Юн за проведение вычислений и подготовку таблиц 1 – 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов А. И. Математические методы исследования рисков (обобщающая статья) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 70 – 80. DOI: 10.26896/1027-6861-2021-87-11-70-80
2. Барিশполец В. А., Беккер А. Д., Бобров Ю. В и др. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Безопасность сложных человеко-машинных систем: Тематический блок «Национальная безопасность». — М.: МГОФ «Знание», 2021. — 432 с.
3. Махутов Н. А. Актуальные проблемы безопасности критически и стратегически важных объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1-1. С. 5 – 9. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-1-05-09
4. Махутов Н. А., Морозов П. М., Чевиков С. А. и др. Традиционные и перспективные методы обеспечения промышленной безопасности высокорисковых производств боеприпасной отрасли / Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. 2022. № 3. С. 5 – 13. DOI: 10.36535/0869-4176-2022-03-1
5. Москвичев В. В., Постникова У. С., Тасейко О. В. Управление техногенной безопасностью на основе риск-ориентированного подхода / Проблемы управления. 2022. № 3. С. 16 – 28.
6. Иванов Д. А., Охотников И. В., Сибирко И. В. Риск-менеджмент на железнодорожном транспорте. — М.: ООО «МАКС Пресс», 2022. — 120 с.

7. Шевченко А. И., Шарапов А. А., Денисов В. В., Шетилов В. Л. Риск-менеджмент состояния устойчивости перевозочного процесса на железнодорожном транспорте в условиях чрезвычайных ситуаций / Наука и техника транспорта. 2022. № 2. С. 109 – 117.
8. Латынцева С. В., Скороходов Д. А., Степанов И. В., Турусов С. Н. Риск-ориентированный подход к созданию программного обеспечения систем управления эксплуатацией морских технологических комплексов / Морские интеллектуальные технологии. 2022. № 2 – 1(56). С. 193 – 200.
9. Махутов Н. А., Лепихин А. М., Лещенко В. В. Научные основы нормативного обеспечения прочности и безопасности морских подводных трубопроводов / Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. 2022. № 4. С. 94 – 107.
10. Боярков Д. А., Яценко А. В. Алгоритм риск-ориентированного управления техническим состоянием электрических сетей / Автоматизация в промышленности. 2022. № 1. С. 56 – 60.
11. Качалов Р. М., Ставчиков А. И., Альчикова Л. Т. Анализ углеродных выбросов и сопутствующих им факторов риска в современных экосистемах / Вестник МИРБИС. 2022. № 2(30). С. 87 – 95.
12. Камчыбеков М. П., Мураталиев Н., Камчыбеков Ы. П. Сейсмический риск территории городов Токмок и Балькыч, Кыргызстан / Вестник Института Сейсмологии Национальной Академии Наук Кыргызской Республики. 2022. № 1(19). С. 44 – 50.
13. Гарелина С. А., Глубоков М. В., Латышенко К. П., Мазаник А. И. Экологический риск и оптимальное время функционирования полигонов твердых коммунальных отходов / Безопасность труда в промышленности. 2022. № 6. С. 20 – 26.
14. Шульц В. Л., Бочкарев С. А., Кульба В. В. и др. Сценарное исследование проблем обеспечения общественной безопасности в условиях цифровизации. — М.: Проспект, 2020. — 240 с.
15. Цуциев С. А. Безопасность военной службы в формате «риск-ориентированного» подхода / Военная мысль. 2022. № 6. С. 99 – 104.
16. Лобанов В. И., Каранина Е. В. Обеспечение социально-экономической безопасности в сфере культуры на основе риск-ориентированного подхода / Проблемы анализа риска. 2022. Т. 19. № 2. С. 10 – 16.
17. Качалов Р. М., Опарин С. Г., Слепцова Ю. А. и др. Теория и практика управления рисками. — СПб.: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2020. — 236 с.
18. Орлова Л. Н. Риск-культура промышленных предприятий в контексте реализации ESG-принципов / Креативная экономика. 2022. Т. 16. № 6. С. 2257 – 2276.
19. Леванова Т. А., Леванова Е. Ю., Абрамова Н. Ю. Применение методов статистического анализа в системе риск-менеджмента / Вестник Российского университета кооперации. 2022. № 1(47). С. 76 – 79.
20. Бадалова А. Г., Демин С. С., Ларионов В. Г., Москвитин К. П. Управленческий инструментальный промышленного риск-менеджмента. — М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2022. — 144 с.
21. Акоюн А. Р., Воронцова Ю. В., Панфилова Е. Е. Риск-менеджмент. — М.: Русайнс, 2022. — 264 с.
22. Фишхофф Б., Кадвани Д. Риск: очень краткое введение. — М.: Издательский дом «Дело» РАНХиГС, 2021. — 240 с.
23. Орлов А. И., Цисарский А. Д. Особенности оценки рисков при создании ракетно-космической техники / Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2013. № 43(232). С. 37 – 46.
24. Налимов В. В. Теория эксперимента. — М.: Наука, 1971. — 208 с.
25. Орлов А. И. Устойчивые экономико-математические методы и модели. — М.: Ай Пи Ар Медиа, 2022. — 337 с.
26. Орлов А. И., Луценко Е. В. Анализ данных, информации и знаний в системной печеткой интервальной математике. — Краснодар: КубГАУ, 2022. — 405 с.

REFERENCES

1. Orlov A. I. Mathematical methods for studying risks (resumptive article) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 11. P. 70 – 80 [in Russian]. DOI: 10.26896/1027-6861-2021-87-11-70-80
2. Barishpolets V. A., Bekker A. D., Bobrov Yu. V., et al. Russian security. Legal, socio-economic and scientific-technical aspects. Security of complex man-machine systems: Thematic block “National Security”. — Moscow: MGOF “Znanie”, 2021. — 432 p. [in Russian].
3. Makhutov N. A. Topical security issues of critical and strategic facilities / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1-I. P. 5 – 9 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-05-09
4. Makhutov N. A., Morozov P. M., Chevikov S. A., et al. Traditional and promising methods of ensuring industrial safety of high-risk production of the ammunition industry / Probl. Bezopasn. Chrezv. Sit. 2022. N 3. P. 5 – 13. DOI: 10.36535/0869-4176-2022-03-1 [in Russian].
5. Moskvichev V. V., Postnikova U. S., Taseiko O. V. Technogenic safety management based on a risk-based approach / Probl. Upravl. 2022. N 3. P. 16 – 28 [in Russian].
6. Ivanov D. A., Okhotnikov I. V., Sibirko I. V. Risk management in railway transport. — Moscow: OOO “MAKS Press”, 2022. — 120 p. [in Russian].
7. Shevchenko A. I., Sharapov A. A., Denisov V. V., Shettilov V. L. Risk management of the state of stability of the transportation process in railway transport in emergency situations / Nauka Tekhn. Transp. 2022. N 2. P. 109 – 117 [in Russian].
8. Latyntseva S. V., Skorokhodov D. A., Stepanov I. V., Turusov S. N. Risk-oriented approach to the creation of software for management systems for the operation of offshore technological complexes / Mor. Intell. Tekhnol. 2022. N 2 – 1(56). P. 193 – 200 [in Russian].
9. Makhutov N. A., Lepikhin A. M., Leshchenko V. V. Scientific Basis for Regulatory Assurance of the Strength and Safety of Offshore Subsea Pipelines / Probl. Bezopasn. Chrezv. Sit. 2022. N 4. P. 94 – 107 [in Russian].
10. Boyarkov D. A., Yashchenko A. V. Algorithm for risk-based management of the technical condition of electrical networks / Avtom. Prom. 2022. N 1. P. 56 – 60 [in Russian].
11. Kachalov R. M., Stavchikov A. I., Al'chikova L. T. Analysis of carbon emissions and associated risk factors in modern ecosystems / Vestn. MIRBIS. 2022. N 2(30). P. 87 – 95 [in Russian].
12. Kamchybekov M. P., Murataliev N., Kamchybekov Y. P. Seismic risk of the territory of the cities of Tokmok and Balykchy, Kyrgyzstan / Vestn. Inst. Seismol. Nats. Akad. Nauk Kyrgyz. Resp. 2022. N 1(19). P. 44 – 50 [in Russian].
13. Garelina S. A., Glubokov M. V., Latyshenko K. P., Mazanik A. I. Ecological risk and optimal operating time of municipal solid waste landfills / Bezopasn. Tr. Prom. 2022. N 6. P. 20 – 26 [in Russian].
14. Shul'ts V. L., Bochkarev S. A., Kul'ba V. V., et al. Scenario study of the problems of ensuring public safety in the context of digitalization. — M.: Prospekt, 2020. — 240 p. [in Russian].
15. Tsutsiev S. A. Security of military service in the format of a “risk-based” approach / Voen. Mysl'. 2022. N 6. P. 99 – 104 [in Russian].
16. Lobanov V. I., Karanina E. V. Ensuring Socio-Economic Security in the Sphere of Culture Based on a Risk-Based Approach / Probl. Anal. Riska. 2022. Vol. 19. N 2. P. 10 – 16 [in Russian].
17. Kachalov R. M., Oparin S. G., Sleptsova Yu. A., et al. Theory and practice of risk management. — St. Petersburg: SPb. Politekh. Univ. Petra Velikogo, 2020. — 236 p. [in Russian].

18. **Orlova L. N.** Risk culture of industrial enterprises in the context of the implementation of ESG principles / *Kreativ. Ékon.* 2022. Vol. 16. N 6. P. 2257 – 2276 [in Russian].
19. **Levanova T. A., Levanova E. Yu., Abramova N. Yu.** Application of statistical analysis methods in the risk management system / *Vestn. Ros. Univ. Koop.* 2022. N 1(47). P. 76 – 79 [in Russian].
20. **Badalova A. G., Demin S. S., Larionov V. G., Moskvitin K. P.** Management tools for industrial risk management. — M.: Izdatel'sko-torgovaya korporatsiya "Dashkov i Ko", 2022. — 144 p. [in Russian].
21. **Akopyan A. R., Vorontsova Yu. V., Panfilova E. E.** Risk management. — Moscow: Rusains, 2022. — 264 p. [in Russian].
22. **Fishkhoff B., Kadvani D.** Risk: a very short introduction. — Moscow: Izd. dom "Delo" RANKhiGS, 2021. — 240 p. [in Russian].
23. **Orlov A. I., Tsisarsky A. D.** Features of risk estimation in the creation of rocket and space technology / *Nats. Inter. Prior. Bezopasn.* 2013. N 43(232). P. 37 – 46 [in Russian].
24. **Nalimov V. V.** Theory of experiment. — Moscow: Nauka, 1971. — 208 p. [in Russian].
25. **Orlov A. I.** Stability economic and mathematical methods and models. — Moscow: Ai Pi Ar Media, 2022. — 337 p. [in Russian].
26. **Orlov A. I., Lutsenko E. V.** Analysis of data, information and knowledge in systemic fuzzy interval mathematics. — Krasnodar: KubGAU, 2022. — 405 p. [in Russian].

