

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

2023. № 2(I)

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

№ 2(I) 2023
Том 89

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 17.01.2023
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

- Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В.
Идентификация и аутентификация растительных масел методом
цифровой цветометрии и хеометрического анализа 5
- Сорокин А. В., Третьяков А. В., Киш Л. К. Определение глифо-
сата, аминотетилфосфоновой кислоты и глюфосината в продукции
животноводства методом ВЭЖХ-МС/МС 13
- Алексеев А. В., Якимович П. В. Применение добавок спирта при
определении примесей в никелевых сплавах методом масс-спектро-
метрии с индуктивно-связанной плазмой 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Фролов Д. О., Левин Д. М., Манохин С. С., Колобов Ю. Р.
Исследование вязкоупругого перехода в жаропрочном поликристал-
лическом сплаве ВЖ171 системы Ni – Co – Cr 31
- Салахова Р. К., Тихообразов А. Б., Смирнова Т. Б. Исследо-
вание поверхностных явлений в электролитах никелирования с ис-
пользованием тензиометра К-100 39
- Васильева М. В., Песин В. А., Осмаков А. С., Шамшури А. И.
Исследование зависимости твердости сплавов WC – Co от характера
распределения зерен WC по размерам 45

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Попов А. Г., Матюшевский Н. В., Лисаченко Н. Г. Анализ
эффективности современных методов испытаний при сдвиге в плос-
кости листа образцов из высокопрочных углепластиков 50
- Кашапов О. С., Решетило Л. П., Наприенко С. А., Медве-
дев П. Н. Влияние окисления на механические свойства и состояние
поверхности жаропрочного титанового сплава BT41 63
- Семыкин В. Н., Проценко В. Н., Бесько А. В., Свиридов Д. А.
Траектории главных напряжений после пластической дефор-
мации 76

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

№ 2 (I) 2023
VOL. 89

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 17.01.2023
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 материалов®" is a registered trademark of TEST-ZL Publishing, LLC. All rights are protected by law.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Amelin V. G., Shogah Z. A. Ch., Bolshakov D. S., Tretyakov A. V.** Titration curve for the determination of free lithium in a lithium-boron alloy 5
- Sorokin A. V., Tretyakov A. V., Kish L. K.** Selective method for quantitative determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in animal products using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) . . . 13
- Alekseev A. V., Yakimovich P. V.** Improvement of the analytical characteristics for the determination of impurities in high temperature nickel alloys using inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Frolov D. O., Levin D. M., Manokhin S. S., Kolobov Yu. R.** Study of viscoelastic transition in heat-resistant polycrystalline alloy VZh171 of the Ni – Co – Cr system 31
- Salakhova R. K., Tikhobrazov A. B., Smirnova T. B.** Study of surface phenomena in nickel-plated electrolytes using a K-100 tensiometer 39
- Vasilyeva M. V., Pesin V. A., Osmakov A. S., Shamshurin A. I.** Dependence of the hardness of WC – Co alloys on the character of the distribution of WC grains in size 45

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Popov A. G., Matyushevsky N. V., Lisachenko N. G.** Analysis of the efficiency of advanced methods of in-plane shear testing of high-strength CFRP specimens 50
- Kashapov O. S., Reshetilo L. P., Naprienko S. A., Medvedev P. N.** Effect of oxidation on mechanical properties and surface condition of heat-resistance titanium alloy VT41 63
- Semykin V. N., Protsenko V. N., Besko A. V., Sviridov D. A.** Trajectories of principal stresses after plastic deformation 76

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/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-5-12>**ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АУТЕНТИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ И ХЕМОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

© **Василий Григорьевич Амелин^{1,2*}, Зин Алабдин Чалави Шаока¹,
Дмитрий Сергеевич Большаков³, Алексей Викторович Третьяков²**

¹ Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87; *e-mail: amelinvg@mail.ru

² Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5.

³ Центр гигиены и эпидемиологии в Владимирской области, Россия, 600005, г. Владимир, ул. Токарева, д. 5

*Статья поступила 28 августа 2022 г. Поступила после доработки 28 октября 2022 г.
Принята к публикации 24 ноября 2022 г.*

Описан простой и доступный способ идентификации и аутентификации пищевых растительных масел с использованием смартфона и хемометрического анализа. Идентификацию по региону происхождения и видовой принадлежности (оливковое, подсолнечное, рапсовое, хлопковое и др.) и аутентификацию (подлинность и фальсификация) растительных масел осуществляли по собственной окраске и флуоресценции при облучении образцов монохроматическим ультрафиолетовым излучением ($\lambda = 365$ нм). В качестве регистрирующего устройства при изучении оптических и цветометрических характеристик применяли смартфоны iPhone X и iPhone XIII (Apple, США), оснащенные специализированным программным обеспечением RGBer. Предложены тест-устройство на базе смартфона и способ измерения цветометрических параметров в аддитивной системе RGB для идентификации и аутентификации пищевых растительных масел. Обработку массива данных (по трем переменным R, G и B) проводили с использованием программного продукта XLSTAT. Для дифференциации образцов по региону происхождения и видовой принадлежности использовали методы главных компонент и иерархического кластерного анализа. Апробация представленного подхода выполнена с использованием образцов растительных масел коммерческого производства, приобретенных в магазинах розничной торговли. Применение хемометрического анализа позволило установить подлинность масел, идентифицировать их по региону происхождения и выявить факты фальсификации путем разбавления дорогих масел более дешевыми. Предложенный способ оценки качества растительной продукции отличают простота аппаратного оформления, доступность используемых технических средств и материалов, возможность анализа на месте без привлечения высококвалифицированных специалистов, а также наглядность и экспрессность получения информации.

Ключевые слова: идентификация и аутентификация растительных масел; цифровая цветометрия; смартфон; хемометрический анализ.

TITRATION CURVE FOR THE DETERMINATION OF FREE LITHIUM IN A LITHIUM-BORON ALLOY

© **Vasily G. Amelin^{1,2*}, Zen Alabden Ch. Shogah¹,
Dmitry S. Bolshakov³, Alexey V. Tretyakov²**

¹ Alexander Stoletov and Nikolay Stoletov Vladimir State University, 87, Gor'kogo ul., Vladimir, 600000, Russia; *e-mail: amelinvg@mail.ru

² The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, 5, Zvenigorodskoye shosse, Moscow, 123022, Russia.

³ Center for Hygiene and Epidemiology in the Vladimir Region, 5, Tokareva ul., Vladimir, 600005, Russia.

Received August 28, 2022. Revised October 28, 2022. Accepted November 24, 2022.

A simple and available method for identification and authentication of edible vegetable oils using a smartphone and chemometric analysis is presented. Identification of oils by the region of origin and species (olive, sunflower, rapeseed, cotton, etc.), as well as their authentication (authenticity and falsification) were carried out by the intrinsic color of vegetable oils and fluorescence under irradiation of the samples with monochromatic ultraviolet light ($\lambda = 365$ nm). The iPhone X and iPhone XIII smartphones (Apple, USA) equipped with a specialized software (RGBer) were used as a color-recording device in the study of optical and colorimetric characteristics. A smartphone-based test device and a method for measuring colorimetric parameters in an additive RGB system for identification and authentication of edible vegetable oils are proposed. The processing of the data array (for three variables R, G, and B) was carried out using the XLSTAT software product. To differentiate the samples by the region of origin and species, the method of principal components and hierarchical cluster analysis were used. Approbation of the developed approach was carried out on the samples of commercially produced vegetable oils purchased in retail stores. The use of algorithms of chemometric analysis made it possible to establish the authenticity of vegetable oils, identify them by the region of origin, and to reveal facts of falsification by diluting expensive oils with cheaper ones. The developed method for assessing the quality of plant products is advantageous for the simplicity of hardware design, the availability of technical means and materials used, the possibility of in situ analysis without involving highly qualified specialists, and the clarity and speed of obtaining information.

Keywords: identification and authentication of vegetable oils; digital colorimetry; smartphone; chemometric analysis.

Введение

Актуальность разработки новых подходов для установления подлинности и проведения аутентификации пищевых продуктов обусловлена многообразием подделок и фальсификатов на рынке, которые наносят существенный экономический урон странам-производителям оригинальной продукции. Выявление фальсификации растительных масел осуществляют преимущественно хроматографическими и спектроскопическими методами [1 – 5]. Более доступным, но не менее эффективным и обладающим большим потенциалом является метод цифровой цветометрии. Мобильность цифровых устройств и универсальность цветометрических систем способствует внедрению метода в различных областях аналитической химии [6, 7]. В рамках научных исследований на сегодняшний день цветометрия с использованием смартфона нашла широкое применение в фармацевтическом анализе [8 – 10], анализе объектов окружающей среды [11, 12] и пищевой продукции [12]. Дополнительное привлечение методов статистической обработки данных значительно увеличивает возможности цветометрии в целях идентификации и аутентификации [13 – 19]. Так, с использованием микрожидкостного устройства и смартфона разработан простой способ определения полифенолов методом цифровой цветометрии [13]. Разбавление образца *n*-пропанолом позволило провести прямой анализ оливкового масла на бумажной подложке, пропитанной реактивом Фолина – Чокалтеу, без предварительной экстракции. Предел обнаружения полифенолов в пересчете на галловую кислоту составил 30 мкг/г.

Для смесей подсолнечного, хлопкового или рапсового масла с применением системы CIELab

и фотоаппарата продемонстрирована разница в цветовых параметрах, обусловленная содержанием таких пигментов, как хлорофилл и бета-каротин [14]. В работе статистически доказано наличие различий в значениях исследуемых показателей. Показано, что дискриминантный анализ является эффективным инструментом для качественной дифференциации натурального подсолнечного масла и фальсифицированного образца, содержащего примеси других масел.

Растительные масла проявляют флуоресцентные свойства за счет присутствия в них токоферолов, хлорофиллов и фенольных соединений. По соотношениям α -токоферол/ $(\beta + \gamma)$ -токоферол и δ -токоферол/ $(\beta + \gamma)$ -токоферол, найденным методом флуоресцентной спектроскопии, определяют фальсификацию оливкового масла [15].

Представлена новая сенсорная система для аутентификации пищевых продуктов (оливкового масла и молока), основанная на компьютерном зрении и распознавании образов [16]. Система использует смартфон для последовательной генерации излучения разной длины волны для освещения образца, при этом камера смартфона служит для регистрации отраженного света путем записи видео. Видео обрабатывают с помощью методов компьютерного зрения и преобразуют в данные датчика в виде вектора данных. Данные датчика, в свою очередь, анализируют с использованием методов распознавания образов. Для классификации продукции в целях повышения эффективности и надежности применяют метод частичной регрессии наименьших квадратов. При проверке подлинности оливкового масла и молока достоверность составила 96,2 и 100 % соответственно.

Для классификации образцов оливкового масла первого отжима (марок А, В и С) и проверки фальсификации соевым маслом предложены новые подходы, основанные на цифровых изображениях [17, 18] и методах контролируемого распознавания образов [17]. Данные в цветовом пространстве RGB использовали для разработки моделей классификации на основе линейного дискриминантного анализа с предварительным выбором переменных алгоритмом последовательных проекций и дискриминантным анализом на основе частичных наименьших квадратов.

В работе [19] представлен простой и недорогой подход, основанный на распознавании цифровых изображений и образов, для классификации пищевых растительных масел по видовой принадлежности (соевое, рапсовое, подсолнечное и кукурузное) и состоянию хранения (просроченное и непросроченное). Для этого были получены изображения образцов растительного масла с веб-камеры и вычислено частотное распределение показателей цвета в каналах RGB, оттенка (H), насыщенности (S), интенсивности (I) и оттенков серого. Для построения моделей классификации использовали линейный дискриминантный анализ на основе сокращенного подмножества переменных. Результаты свидетельствуют о том, что разработанный способ является многообещающей альтернативой для проверки подлинности и состояния хранения пищевых растительных масел.

Предложенные в научных работах подходы для выявления фальсификации или определения видовой принадлежности растительных масел основаны на исключительных свойствах анализируемого объекта. Растительные масла содержат пигменты, характеризующие их цвет. Желтый и оранжевый оттенки цвета связаны с наличием в маслах каротиноидов. Растительные масла, как правило, содержат β -каротин. Зеленый оттенок маслу придают хлорофиллы, преимущественно сине-зеленый хлорофилл А и желто-зеленый хлорофилл В. Для растительных масел в большинстве случаев характерно присутствие хлорофилла В [20].

В данной работе продемонстрирован простой и доступный способ идентификации и аутентификации растительных масел методами цифровой цветометрии и хемометрического анализа.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В качестве цветорегистрирующего устройства при изучении оптических и цветометрических характеристик использовали смартфоны iPhone X и iPhone XIII (Apple, США), оснащенные специализированным программным обеспечением RGBer. Возбуждение флуоресцен-

ции проводили посредством источника монохроматического излучения с длиной волны 365 нм, в качестве которого применяли осветитель люминесцентный диагностический «Лампа Вуда ОЛДД-01» (Россия).

В работе использовали одноканальные механические дозаторы переменного объема 50 – 100 мкл, 1000 – 5000 мкл Proline Biohit (Biohit, Финляндия), пробирки полипропиленовые вместимостью 15 мл (SPL Life Sciences Co., Корея), пробирки Эппендорфа вместимостью 0,5 мл (GenFollower Biotech Co., Китай).

Проведение анализа. Образцы растительных масел коммерческого производства для проведения исследований приобретали в магазинах розничной торговли (супермаркетах) г. Владимира в период с ноября 2021 г. по март 2022 г. (таблица). Образцы были упакованы в пластиковую или стеклянную тару. Отбор проб осуществляли с соблюдением сроков годности. Анализ проводили непосредственно после вскрытия упаковки. Крышки микропробирок Эппендорфа заполняли образцами растительного масла, устанавливали на штатив и фотографировали камерой смартфона (рис. 1). При изучении флуоресценции масел тест-устройство облучали УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм) и проводили фотографирование в темном помещении. Цветометрические характеристики образцов оценивали с использованием программного продукта «RGBer».

Для создания фальсифицированных смесей в пробирки вместимостью 15 мл помещали 1, 2, 4, 5, 6, 8 и 9 мл оливкового масла и соответственно 9, 8, 6, 5, 4, 2 и 1 мл подсолнечного масла, смеси тщательно перемешивали.

Хемометрический анализ. Для идентификации и аутентификации растительных масел применяли метод главных компонент (principal component analysis, PCA) и иерархический кластерный анализ (hierarchical clustering analysis, HCA) с использованием программного обеспечения XLSTAT (v. 2021.3.1).

Обсуждение результатов

Цветометрические параметры окраски (цвета) и флуоресценции пищевых растительных масел являются показателем суммарного содержания пигментов и фенольных соединений различной природы, количество и соотношение которых зависят от видовой принадлежности, региона происхождения, особенностей обработки и хранения.

После серии предварительных исследований установлено, что для идентификации оптимальной является статистическая обработка аддитивного показателя цвета в каналах RGB (по трем переменным R, G и B). Применение метода глав-

ных компонент и иерархического кластерного анализа для обработки массива данных позволило выполнить дифференциацию образцов растительного масла по их собственной окраске (рис. 2). По характеру распределения точек на

графике *PCA* и дендрограмме удается выделить значимые области для однозначного решения о происхождении представленных объектов. Образцы подсолнечного масла расположились на графике *PCA* в квадрантах I и II, образцы олив-

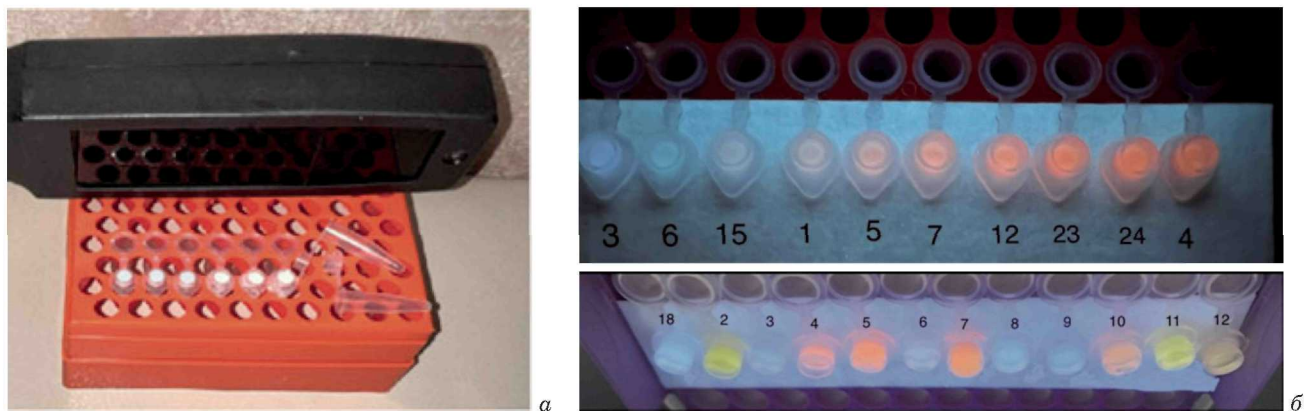


Рис. 1. Тест-устройство (а) и флуоресценция различных масел (б) (цифры на фото соответствуют номерам образцов растительных масел из таблицы)

Fig. 1. Test device (a) and fluorescence of various oils (b) (the numbers in the photo correspond to the numbers of vegetable oil samples from table)

Вид, торговая марка и страна-производитель образцов растительных масел
Type, trade mark, and the country of origin of vegetable oil samples

Номер образца	Вид растительного масла	Торговая марка	Страна-производитель
1	Оливковое	“Canolina”	Испания
2	Льняное нерафинированное	—	Россия
3	Подсолнечное с добавлением оливкового	«Altero»	Россия
4	Оливковое	“Fillippo Berio”	Италия
5	Оливковое	“Rocca”	Италия
6	Кокосовое	«Кокоса»	Россия
7	Оливковое	“Global Village”	Испания
8	Подсолнечное	«Россиянка»	Россия
9	Подсолнечное	«Золотая семечка»	Россия
10	Подсолнечное + оливковое	—	Россия
11	Горчичное	«Capento»	Россия
12	Оливковое	“Movini”	Италия
13	Кукурузное	«Русска»	Россия
14	Облепиховое	—	Россия
15	Подсолнечное с добавлением оливкового	«Alma DOR»	Россия
16	Подсолнечное рафинированное, дезодорированное	—	Россия
17	Пальмовое масло	—	Малайзия
18	Подсолнечное	—	Россия
19	Кунжутное	—	Россия
20	Льняное	—	Россия
21	Тыквенное	—	Россия
22	Горчичное	—	Россия
23	Оливковое	“Borges”	Испания
24	Оливковое	“Contadina”	Италия

кового масла — в квадрантах III и IV. Области в достаточной степени локализованы, что предотвращает выдачу ложноположительных результатов. На дендрограмме группы различных видов масел в полной мере разделены в отдельные ветви, не содержащие сомнительные или спорные объекты.

Исследование флуоресцентных свойств растительных масел посредством цветометрической системы RGB позволило разделить группу образцов на два отдельных, не перекрывающихся между собой кластера (рис. 3). На графике PCA видно, что образцы оливкового масла находятся в квадрантах I и II, образцы подсолнечного — в квадрантах III и IV. В этом случае удается проследить локальную кластеризацию выбранных для анализа объектов по региону выработки (стране-производителю). Образцы 4, 5, 12, 24 произведены в Италии, образцы 1, 7, 23 — в Ис-

пании (согласно информации на этикетке). Группы 4, 5, 12 и 1, 7, 23 расположены особенно плотно. Следует предположить, что валовое содержание флуоресцирующих компонентов (фенольных соединений и хлорофиллов) является более специфической характеристикой, уникальной для исходного сырья, чем наличие каротиноидов, ответственных за цвет конечного продукта.

Важно учитывать, что на содержание тех или иных компонентов в конечном продукте оказывает влияние рафинирование масла, схемы которого у различных производителей существенно различаются. Например, в случае адсорбционной рафинации масло осветляется и обесцвечивается. Метод главных компонент дает возможность разделить объекты по особенностям технологической обработки: на графике образцы 8, 9 (нера-

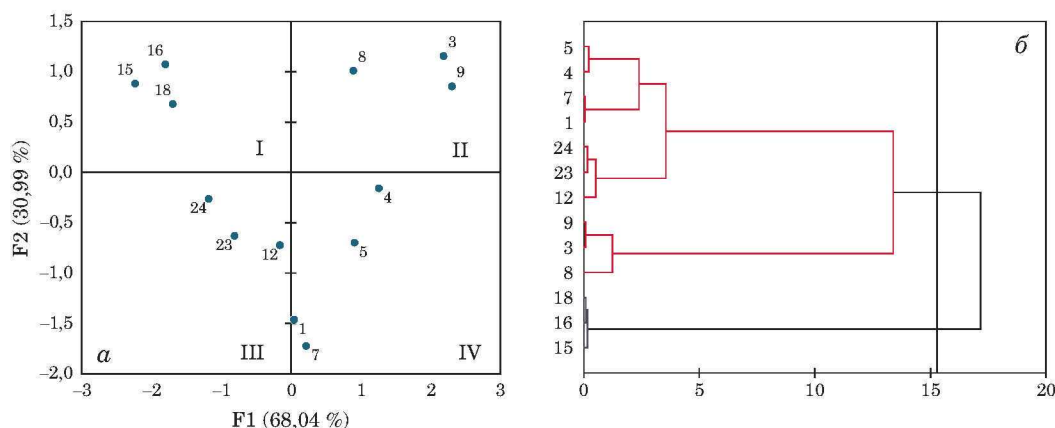


Рис. 2. График PCA для идентификации оливкового (1, 4, 5, 7, 12, 23, 24) и подсолнечного (3, 8, 9, 15, 16, 18) масел по собственной окраске (а) и соответствующая дендрограмма (б)

Fig. 2. PCA plot for identification of olive (1, 4, 5, 7, 12, 23, 24) and sunflower (3, 8, 9, 15, 16, 18) oils by their own color (a) and a corresponding dendrogram (b)

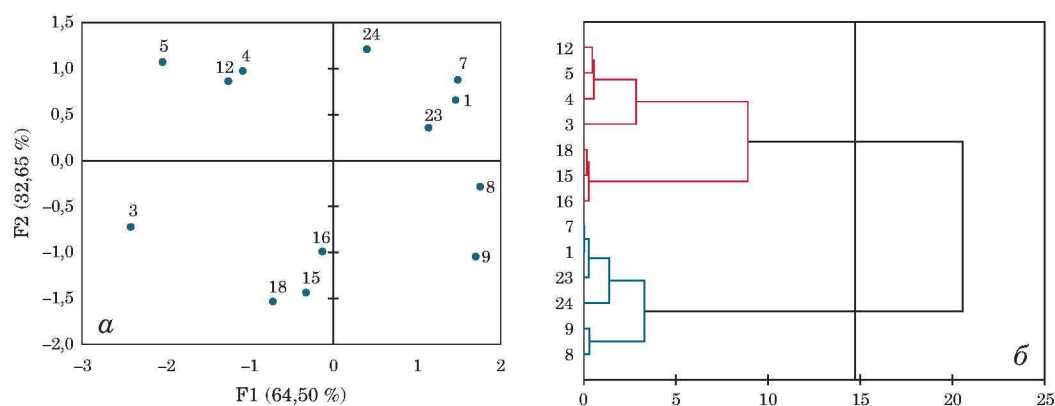


Рис. 3. График PCA для идентификации оливкового (1, 4, 5, 7, 12, 23, 24) и подсолнечного (3, 8, 9, 15, 16, 18) масел по их флуоресценции (а) и соответствующая дендрограмма (б)

Fig. 3. PCA plot for identification of olive (1, 4, 5, 7, 12, 23, 24) and sunflower (3, 8, 9, 15, 16, 18) oils by their fluorescence (a) and a corresponding dendrogram (b)

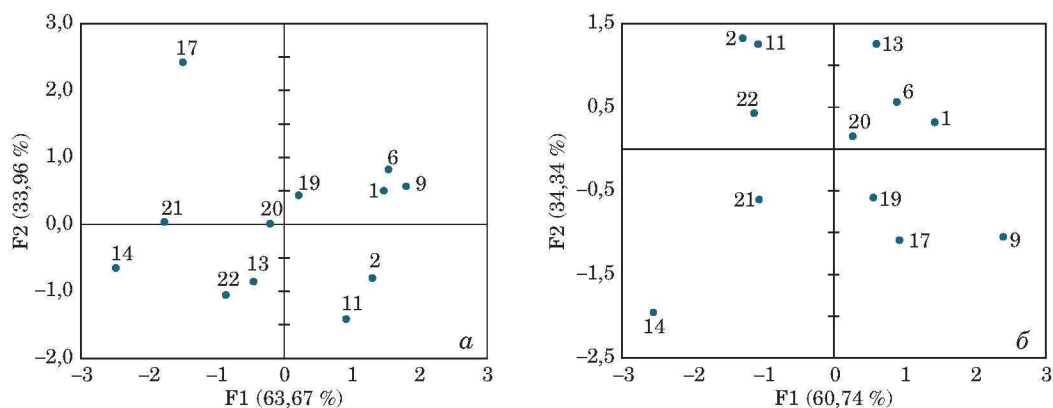


Рис. 4. График *PCA* для идентификации различных видов растительных масел по собственной окраске (а) и флуоресценции (б)

Fig. 4. *PCA* plot for identification of various types of vegetable oils by their own color (a) and fluorescence (b)

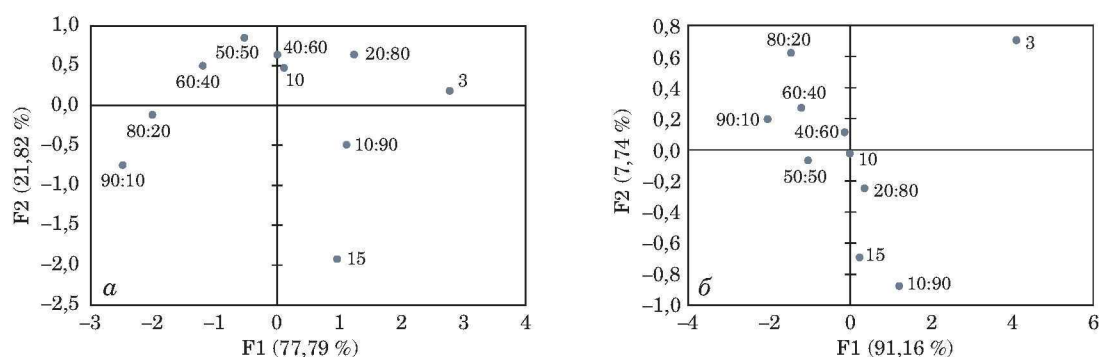


Рис. 5. График *PCA* для идентификации разбавления оливкового масла подсолнечным по флуоресценции (а) и собственной окраске (б)

Fig. 5. *PCA* plot for identification of the dilution of olive oil with sunflower oil by fluorescence (a) and intrinsic color (b)

финированные) и 3, 15, 16, 18 (рафинированные) располагаются в разных квадрантах (III и IV).

Хемометрический анализ аддитивного сигнала RGB позволяет провести дифференциацию анализируемого набора растительных масел на кластеры в соответствии с собственной окраской и цветом флуоресценции (рис. 4). Эти экспериментальные результаты могут быть полезными для химической экспертизы нескольких визуально и органолептически схожих образцов. Путем сравнения данных, полученных на основе двух разных цветометрических исследований (окраски и флуоресценции), испытатель способен делать вывод об идентичности или неидентичности объектов экспертизы без привлечения дорогостоящего и узкоспециализированного оборудования.

Предлагаемая методика с успехом может быть использована для выявления фальсификации путем разбавления дорогих сортов (видов) масел более дешевыми. В качестве примера на рис. 5 представлены графики *PCA* для идентификации разбавления оливкового масла подсол-

нечным по флуоресценции и собственной окраске образцов. При увеличении содержания подсолнечного масла в оливковом происходит изменение цветометрических и флуориметрических свойств продукта, что приводит к смещению положения образца на графике *PCA* (см. рис. 5). Обособленность образца 3 особенно заметна при оценке собственной окраски (см. рис. 5, б) и свидетельствует об отсутствии в нем оливкового масла. Установить содержание фальсифицирующей добавки можно при изучении флуориметрических свойств образца (см. рис. 5, а): зависимость является визуально прослеживаемой и наглядной. По характеру расположения образцов 10 и 15 на графике можно сделать однозначное заключение о содержании в них оливкового масла, что согласуется с информацией производителя на этикетке.

Установлено, что зависимость компоненты F1 от соотношения оливкового и подсолнечного масел носит линейный характер (рис. 6). Использование таких градуировочных зависимостей позволяет провести количественную

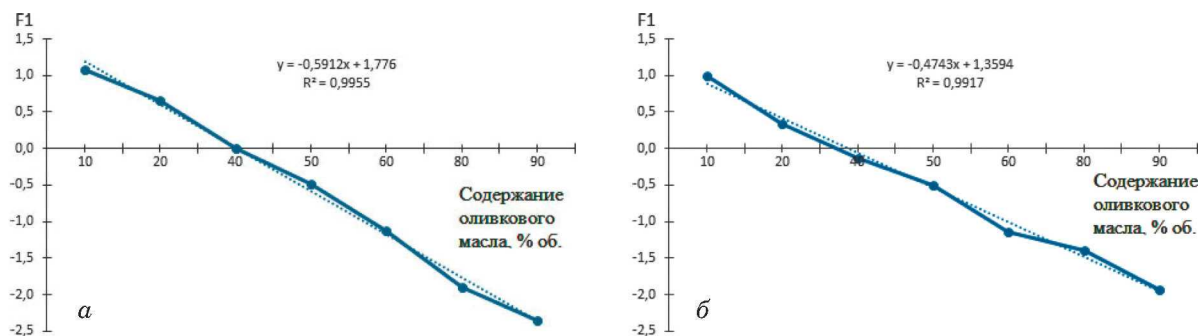


Рис. 6. Зависимость главной компоненты F1 от содержания оливкового масла в подсолнечном при измерении флуоресценции (а) и по собственной окраске (б)

Fig. 6. Dependence of the main component F1 on the content of olive oil in sunflower oil when measuring fluorescence (a) and by the own color (b)

оценку содержания оливкового масла в подсолнечном (и наоборот). Содержание оливкового масла в образцах 10 и 15 составило 35 и 38 % об. соответственно.

Заключение

В работе продемонстрированы возможности метода цифровой цветометрии с использованием смартфона для регистрации аналитического сигнала в сочетании с методами главных компонент и иерархического кластерного анализа в целях дифференцирования растительных масел по видовой принадлежности, региону происхождения и содержанию незаявленных компонентов при цветометрической оценке их собственной окраски и флуоресценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang Y., Ferro M. D., Cavaco I., Liang Y. Detection and identification of extra virgin olive oil adulteration by GC-MS combined with chemometrics / J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61. P. 36933702. DOI: 10.1021/jf4000538
2. Tomazzoni G., Meira M., Quintella C. M., et al. Identification of vegetable oil or biodiesel added to diesel using fluorescence spectroscopy and principal component analysis / Am. Oil Chem. Soc. 2014. Vol. 91. P. 215 – 227. DOI: 10.1007/s11746-013-2354-5
3. Al-Kahtani H. A., Ahmed M. A., Abou-Arab A. A., Hayat K. Identification of lard in vegetable oil binary mixtures and commercial food products by FTIR / Qual. Assur. Saf. Crops Foods. 2017. Vol. 9. N 1. P. 11 – 22. DOI: 10.3920/QAS2015.0692
4. Chen Y., Wang J., Xu Q., et al. Identification of edible-vegetable-oil types based on multi-kernel learning and multi-spectral fusion / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 452. 022054. DOI: 10.1088/1757-899X/452/2/022054
5. ГОСТ 30623–2018. Масла растительные и продукты со смешанным составом жировой фазы. Метод обнаружения фальсификации. — М.: Стандартинформ, 2018. — 23 с.
6. Моногарова О. В., Осолок К. В., Аяри В. В. Цветометрия в химическом анализе / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 857 – 867. DOI: 10.1134/S0044450218110063
7. Иванов В. М., Кузнецова О. В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411 – 428. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
8. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С. Твердофазно-флуориметрическое определение тетрациклинов на целлюлозной бумаге и тонком слое силикагеля в лекарственных препаратах с использованием смартфона / Хим.-фарм. журн. 2021. Т. 55. № 3. С. 52 – 54. DOI: 10.30906/0023-1134-2021-55-3-52-57
9. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Цифровая цветометрия индикаторных тест-систем с использованием смартфона и хемометрического анализа при определении хинолонов в лекарственных препаратах / Журн. прикл. спектроск. 2022. Т. 89. № 1. С. 84 – 93. DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-1-84-93
10. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С. Использование смартфона в твердофазно-флуориметрическом определении некоторых нестероидных противовоспалительных средств в лекарственных препаратах / Хим.-фарм. журн. 2021. Т. 55. № 9. С. 54 – 60. DOI: 10.30906/0023-1134-2021-55-9-54-60
11. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С. Сорбционно-флуориметрическое определение хинолонов в сточных и природных водах с использованием смартфона / Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. 2021. Т. 62. № 4. С. 371 – 379.
12. Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С. Использование смартфона для определения тетрациклинов в воде и молоке по сенсibilизированной твердофазной флуоресценции европия на его гидроксиде / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 10. С. 952 – 958. DOI: 10.31857/S0044450221080028
13. Calabria D., Mirasoli M., Guardigli M., et al. Paper-based smartphone chemosensor for reflectometric on-site total polyphenols quantification in olive oil / Sens. Actuators, B. 2020. Vol. 305. 127522. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127522
14. Nikolova K., Perifanova-Nemska M., Georgieva P., Boyadjiev D. Identification of vegetable oil adulterants in sunflower oil through discriminant analysis of colorimetric parameters / Bulgarian J. Agric. Sci. 2013. Vol. 19. N 3. P. 508 – 512.
15. Christodouleas D., Fotakis C., Papadopoulos K., et al. Luminescent methods in the analysis of untreated edible oils: A review / Anal. Lett. 2012. Vol. 45. N. 5 – 6. P. 625 – 641. DOI: 10.1080/00032719.2011.649461
16. Song W., Nanfeng J., Wang H. Use of smartphone videos and pattern recognition for food authentication / Sens. Actuators, B. 2019. Vol. 304. 127247. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127247
17. De Melo Milanez K. D. T., Pontes M. J. C. Classification of extra virgin olive oil and verification of adulteration using digital image and discriminant analysis / Anal. Methods. 2015. Vol. 7. P. 8839 – 8846. DOI: 10.1039/C5AY01765C
18. Karagiorgos N., Nenadis N., Trypidis D., et al. An approach for estimating adulteration of virgin olive oil with soybean oil using image analysis / Proc. of 2017 6th International Conference on Modern Circuits and Systems Technologies (MOCAST). DOI: 10.1109/mocast.2017.7937672

19. **Milanez K. D. T. D. M., Pontes M. J. C.** Classification of edible vegetable oil using digital image and pattern recognition techniques / *Microchem. J.* 2014. Vol. 113. P. 10 – 16. DOI: 10.1016/j.microc.2013.10.011
20. **Перегончая О. В., Королькова Н. В., Нуридинов Ш. З., Соколова С. А.** Перспективы использования цифровой цветометрии в контроле цветности растительных масел при их рафинации / *Агропромышленные технологии Центральной России.* 2019. Вып. 4. № 14. С. 29 – 38.

REFERENCES

1. **Yang Y., Ferro M. D., Cavaco I., Liang Y.** Detection and identification of extra virgin olive oil adulteration by GC-MS combined with chemometrics / *J. Agric. Food Chem.* 2013. Vol. 61. P. 36933702. DOI: 10.1021/jf4000538
2. **Tomazzoni G., Meira M., Quintella C. M., et al.** Identification of vegetable oil or biodiesel added to diesel using fluorescence spectroscopy and principal component analysis / *Am. Oil Chem. Soc.* 2014. Vol. 91. P. 215 – 227. DOI: 10.1007/s11746-013-2354-5
3. **Al-Kahtani H. A., Ahmed M. A., Abou-Arab A. A., Hayat K.** Identification of lard in vegetable oil binary mixtures and commercial food products by FTIR / *Qual. Assur. Saf. Crops Foods.* 2017. Vol. 9. N 1. P. 11 – 22. DOI: 10.3920/QAS2015.0692
4. **Chen Y., Wang J., Xu Q., et al.** Identification of edible-vegetable-oil types based on multi-kernel learning and multi-spectral fusion / *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 452. 022054. DOI: 10.1088/1757-899X/452/2/022054
5. GOST 30623–98. Vegetable oils and blended fat products. Falsification detection method. — Moscow: Standartinform, 2018. — 23 p. [in Russian].
6. **Monogarova O. V., Oskolok K. V., Apyari V. V.** Colorimetry in chemical analysis / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 11. P. 1076 – 1084. DOI: 10.1134/S10619348i10060
7. **Ivanov V. M., Kuznetsova O. V.** Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects / *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. N 5. P. 357 – 372. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
8. **Amelin V. G., Shaoka Z. A. Ch., Bol'shakov D. S.** Solid-phase fluorimetric determination of tetracyclines on cellulose paper and a thin layer of silica gel in drugs using a smartphone / *Khim.-Farm. Zh.* 2021. Vol. 55. N 3. P. 52 – 54 [in Russian]. DOI: 10.30906/0023-1134-2021-55-3-52-57
9. **Amelin V. G., Shaoka Z. A. Ch., Bol'shakov D. S., Tret'yakov A. V.** Digital colorimetry of indicator test systems using a smartphone and chemometric analysis in the determination of quinolones in drugs / *Zh. Prikl. Spektrosk.* 2022. Vol. 89. N 1. P. 84 – 93 [in Russian]. DOI: 10.47612/0514-7506-2022-89-1-84-93
10. **Amelin V. G., Shaoka Z. A. Ch., Bol'shakov D. S.** The use of a smartphone in the solid phase fluorimetric determination of some non-steroidal anti-inflammatory drugs in drugs / *Khim.-Farm. Zh.* 2021. Vol. 55. N 9. P. 54 – 60 [in Russian]. DOI: 10.30906/0023-1134-2021-55-9-54-60
11. **Amelin V. G., Shaoka Z. A. Ch., Bol'shakov D. S.** Sorption-fluorimetric determination of quinolones in waste and natural waters using a smartphone / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2.* 2021. Vol. 62. N 4. P. 371 – 379 [in Russian].
12. **Amelin V. G., Shaoka Z. A. Ch., Bol'shakov D. S.** Using a smartphone for determining tetracyclines in water and milk by the sensitized solid state fluorescence of europium on its hydroxide / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 10. P. 1211 – 1216. DOI: 10.1134/S10611934821080025
13. **Calabria D., Mirasoli M., Guardigli M., et al.** Paper-based smartphone chemosensor for reflectometric on-site total polyphenols quantification in olive oil / *Sens. Actuators, B.* 2020. Vol. 305. 127522. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127522
14. **Nikolova K., Perifanova-Nemska M., Georgieva P., Boyadjiev D.** Identification of vegetable oil adulterants in sunflower oil through discriminant analysis of colorimetric parameters / *Bulgarian J. Agric. Sci.* 2013. Vol. 19. N 3. P. 508 – 512.
15. **Christodouleas D., Fotakis C., Papadopoulos K., et al.** Luminescent methods in the analysis of untreated edible oils: A review / *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45. N. 5 – 6. P. 625 – 641. DOI: 10.1080/00032719.2011.649461
16. **Song W., Nanfeng J., Wang H.** Use of smartphone videos and pattern recognition for food authentication / *Sens. Actuators, B.* 2019. Vol. 304. 127247. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127247
17. **De Melo Milanez K. D. T., Pontes M. J. C.** Classification of extra virgin olive oil and verification of adulteration using digital image and discriminant analysis / *Anal. Methods.* 2015. Vol. 7. P. 8839 – 8846. DOI: 10.1039/C5AY01765C
18. **Karagiorgos N., Nenadis N., Trypidis D., et al.** An approach for estimating adulteration of virgin olive oil with soybean oil using image analysis / *Proc. of 2017 6th International Conference on Modern Circuits and Systems Technologies (MOCAST).* DOI: 10.1109/mocast.2017.7937672
19. **Milanez K. D. T. D. M., Pontes M. J. C.** Classification of edible vegetable oil using digital image and pattern recognition techniques / *Microchem. J.* 2014. Vol. 113. P. 10 – 16. DOI: 10.1016/j.microc.2013.10.011
20. **Peregonychaya O. V., Korol'kova N. V., Nuridinov Sh. Z., Sokolova S. A.** Prospects for the use of digital colorimetry in the control of the color of vegetable oils during their refining / *Agroprom. Tekhnol. Tsentr. Rossii.* 2019. Vol. 4. N 14. P. 29 – 38 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-13-22>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИФОСАТА, АМИНОМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛЮФОСИНАТА В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

© Александр Валерьевич Сорокин*, Алексей Викторович Третьяков, Леонид Карольевич Киш

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»), Россия, 123022, Москва, Звенигородское ш., д. 5; *e-mail: alex_sorokin@list.ru

Статья поступила 7 августа 2022 г. Поступила после доработки 7 августа 2022 г. Принята к публикации 24 ноября 2022 г.

Глифосат и глюфосинат — широкодиапазонные неизбирательные гербициды, применение которых приводит к загрязнению продукции растительного происхождения, которую используют для откорма сельскохозяйственных животных. Разработана селективная методика хромато-масс-спектрометрического определения глифосата, его метаболита — аминометилфосфоновой кислоты — и глюфосината в мясе, субпродуктах и молоке с пределом количественного определения глифосата и глюфосината 0,05 мг/кг, аминометилфосфоновой кислоты — 0,4 мг/кг в мясе и субпродуктах и 0,02 и 0,05 мг/кг соответственно в молоке. Определяемые соединения извлекают из объектов исследования раствором сульфосалициловой кислоты, проводят первичную очистку экстрактов с помощью обращенно-фазового сорбента C_{18} , дериватизируют определяемые соединения 9-флуоренилметоксикарбонил хлоридом, проводят финальную очистку дериватов на сорбенте со слабыми катионообменными свойствами. Очищенный экстракт концентрируют, разбавляют смесью метанола с уксусной кислотой в воде, центрифугируют и используют для анализа. Хроматографическое разделение выполняют на колонке с обращенно-фазовым сорбентом C_{18} , а детектирование — методом тандемной масс-спектрометрии. Проведенная валидация методики показала, что относительная расширенная неопределенность в нижнем диапазоне определяемых содержаний находится в пределах от 27 до 41 % для глифосата, 25 – 29 % для аминометилфосфоновой кислоты и 25 – 34 % для глюфосината в зависимости от объекта анализа. Достигнутые значения предела определения согласуются с установленными временными максимально допустимыми уровнями в СанПиН 1.2.3685–21.

Ключевые слова: глифосат; аминометилфосфоновая кислота; глюфосинат; метаболизм; продукция животноводства; ВЭЖХ-МС/МС; анализ.

SELECTIVE METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF GLYPHOSATE, AMINOMETHYLPHOSPHONIC ACID, AND GLUFOSINATE IN ANIMAL PRODUCTS USING HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY-TANDEM MASS SPECTROMETRY (HPLC-MS/MS)

© Alexander V. Sorokin*, Aleksey V. Tretyakov, Leonid K. Kish

The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality (FGBU "VGNI"), 5, Zvenigorodskoe shosse, 123022, Moscow, Russian Federation; *e-mail: alex_sorokin@list.ru

Received August 7, 2022. Revised August 7, 2022. Accepted November 24, 2022.

Glyphosate and glufosinate are broad-range, non-selective herbicides that contaminate plant products used in fattening farm animals which in turn bears the risks of contamination of the whole food chain. The goal of this study is to develop a selective procedure for the chromat-mass spectrometric determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid (glyphosate metabolite) and glufosinate in meat, offal and milk. The limit of quantitative determination of glyphosate and glufosinate in meat and offal is 0.05 mg/kg, aminomethylphosphonic acid is 0.4 mg/kg; the limit of quantitative determination of glyphosate and glufosinate in milk is 0.02 mg/kg, aminomethylphosphonic acid is 0.05 mg/kg. The compounds to be determined are extracted from the objects under study with a solution of sulfosalicylic acid, the primary purification of the extracts is carried out using a reverse-phase C_{18} sorbent, the compounds to be determined are derivatized using 9-fluorenylmethoxycarbonyl chloride, and the final purification of the derivatives is carried out on a sorbent exhibiting weak cation exchange properties. The purified extract is concentrated, diluted with a mixture of methanol and acetic acid in water, centrifuged and then used

for analysis. Chromatographic separation is performed on a column with a reversed-phase C_{18} sorbent. Tandem mass-spectrometry is used for detection of the compounds under study. The calibration dependences for the determined compounds are linear, the correlation coefficient (R) ≥ 0.99 . The validation of the procedure showed that the relative expanded uncertainty in the lower range of the determined contents ranged from 27 to 41% for glyphosate, from 25 to 29% for aminomethylphosphonic acid, and from 25 to 34% for glufosinate, depending on the type of object of analysis. The obtained values of the limit of quantitative determination are consistent with the temporary maximum allowable levels set in SanPiN 1.2.3685–21.

Keywords: glyphosate; aminomethylphosphonic acid; glufosinate; metabolism; animal products; HPLC-MS/MS; analysis.

Введение

В целях повышения урожайности сельскохозяйственных культур их производителям приходится прибегать к применению агрохимикатов, представителем которых является глифосат [1]. Глифосат (ГФ) — белое порошкообразное вещество без запаха с растворимостью в воде около 100 – 157 г/л при pH 7,0 и молярной массой 169,07 г/моль. ГФ слабо растворим в большинстве органических растворителей, логарифм коэффициента его распределения в системе октанол/вода составляет от –3,87 до –5,4. ГФ — широкодиапазонный гербицид — является основным действующим веществом препаратов, выпускаемых под торговыми названиями «Раундап» и др. Особенно широко ГФ стали использовать после разработки генно-модифицированных культур (соя, кукурузы и др.), имеющих к нему устойчивость. Генно-модифицированные культуры (ГМ-культуры) накапливают и передают ГФ вверх по пищевой цепи [2]. Согласно ранее проведенным исследованиям максимальное содержание ГФ в импортируемой на территорию РФ сое может достигать до 3,7 мг/кг, а его основного метаболита — аминотетрафосфоновой кислоты (АМФК) — до 2,3 мг/кг [3]. Остаточные количества ГФ могут быть обнаружены в субпродуктах сельскохозяйственных животных. Считается, что ГФ малотоксичен для млекопитающих, птиц, рыб и других гидробионтов, а также для полезных насекомых [4]. Глюфосинат (ГЛ) представляет собой кристаллическое вещество с молярной массой 198,2 г/моль со слабым запахом аммиака, слабо растворим в большинстве органических растворителей. Логарифм коэффициента его распределения в системе октанол/вода — около –4,01. ГЛ является неселективным гербицидом со слабо выраженным системным действием [4]. Его химическая структура близка к естественной аминокислоте, глутамину. В РФ глюфосинат представлен препаратом «Баста, ВР» с концентрацией 150 г/л производства ООО «Байер Кроп-Сайенс». ГЛ считается малотоксичным для млекопитающих, птиц, рыб и других гидробионтов, а также полезных насекомых: полужелудочная доза (LD_{50}) для крыс составляет 1620 – 2000 мг/кг мас-

сы тела [4]. Средняя смертельная концентрация ($СК_{50}$) для радужной форели — 580 мг/л (96 ч экспозиции) [5]. Препараты на основе ГЛ относятся к 3-му классу опасности для человека.

ГФ отнесен Международным Агентством по изучению рака к группе веществ, «потенциально канцерогенных для человека», что обуславливает необходимость контроля остаточного содержания ГФ и подобных ему соединений в продукции животноводства [6]. СанПиН 1.2.3685–21 устанавливает временные максимально допустимые уровни (ВМДУ) содержания ГФ в импортируемой продукции животного происхождения на уровне: 5,0 мг/кг в субпродуктах млекопитающих 0,05 мг/кг в молоке, мясе птицы и мясе млекопитающих; 0,5 мг/кг в субпродуктах свиней и птицы. Для ГЛ ВМДУ отличаются: 0,05 мг/кг в мясе млекопитающих и птицы; 0,1 мг/кг в субпродуктах млекопитающих и птицы; 0,02 мг/кг в молоке. Для АМФК не установлены ВМДУ. В ЕС содержание ГФ контролируется на уровне 0,05 мг/кг в продукции животноводства, за исключением следующих продуктов: субпродукты птицы (почки) — 0,1 мг/кг; почки говяжьи — 2,0 мг/кг; печень говяжья — 0,2 мг/кг; почки свиные — 0,5 мг/кг. В связи с этим контроль остаточных количеств данных соединений в продукции животноводства является актуальной задачей.

В настоящее время основными методами определения остаточных количеств ГФ являются высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием (ВЭЖХ-УФ) и ВЭЖХ с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС). Метод ВЭЖХ-УФ позволяет определять ГФ и АМФК в объектах окружающей среды [7 – 10], биологических жидкостях [11, 12] и сырье растительного происхождения [13, 14]. При этом анализ ориентирован на предварительную дериватизацию молекул ГФ, АМФК и ГЛ, что позволяет определять их остаточное содержание на уровне 0,04 – 2 мг/кг ГФ, 0,1 – 0,5 мг/кг АМФК и до 3 мг/кг ГЛ. Однако данный метод не является достаточно селективным, поскольку вместе с определяемыми соединениями дериватизации подвергаются и первичные амины, что осложняет интерпретацию результатов анализа. Поэтому

для определения гербицидов целесообразно применять более селективный метод ВЭЖХ-МС/МС [15]. Публикации по данной теме чаще всего описывают анализ растительного сырья, фруктов и овощей, биологических жидкостей человека. При анализе растительного сырья определяемые соединения извлекают подкисленной деионизованной водой либо раствором ацетата натрия в присутствии динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА-Na_2) с последующей очисткой методом твердофазной экстракции (ТФЭ). Такой способ предполагает определение ГФ, АМФК и ГЛ без предварительной дериватизации. Поскольку молекулы данных соединений плохо удерживаются на распространенных хроматографических колонках, используют специализированные (Acclaim Trinity Q1) [16] или колонки на основе обращенно-фазового сорбента C_{18} с длиной не менее 100 – 150 мм. Второй вариант позволяет получать хроматографические пики удовлетворительной формы в области времен удерживания 0,5 – 1 мин при максимальной рабочей температуре колонки [17]. Существует подход по определению ГФ и АМФК в злаковых культурах после дериватизации 9-флуоренилметоксикарбонил хлоридом (FMOC-Cl) с пределом определения (ПО) 0,02 мг/кг. Экстракцию осуществляют смесью метанола с деионизованной водой (1:1) в присутствии дихлорметана. Экстракт после центрифугирования концентрируют в силинизированной стеклянной емкости, перерастворяют в деионизованной воде и проводят дериватизацию [18]. Такая методика не может быть оптимальной, так как растворимость ГФ, ГЛ и АМФК максимальна в водных растворах и падает с увеличением содержания органической части в экстрагенте. В овощах и фруктах ГФ определяют, извлекая его остатки из навесок образца деионизованной водой в ходе гомогенизации. После фильтрации проводят определение, используя хроматографическую колонку типа Asahipak NH2P-50 4E. ПО составляет 5 и 50 мкг/кг для ГФ и АМФК соответственно [19]. При определении гербицидов в меде проводят его растворение в смеси 10 мМ ЭДТА- Na_2 с 50 мМ уксусной кислотой, центрифугируют полученную смесь и используют для анализа (ПО < 20 мкг/кг) [20]. При определении ГФ в молоке и моче проводят осаждение компонентов образца муравьиной кислотой и дихлорметаном с последующим центрифугированием. Определяют ГФ в свободном виде, разделяя компоненты на специализированных картриджах типа Bio-Rad (Hercules, США) [21]. Существует подход по определению ГФ на уровне 1 мкг/мл в грудном молоке после пропускания его аликвоты через фильтр с отсечением частиц крупнее 30 кДа (Amicon Ultra 168 4 Centrifugal filter,

30000 NMWL) при центрифугировании [22]. По определению гербицидов в мышечных тканях и субпродуктах методом ВЭЖХ-МС/МС опубликовано ограниченное количество статей. Так, коллектив авторов предлагает определять ГФ и АМФК в широком спектре объектов исследования на уровне 0,05 мг/кг [23]. Для этого проводят экстракцию из 10 г навески 100 мл деионизованной воды в присутствии 50 мл дихлорметана, повторяют экстракцию с 50 мл деионизованной воды и объединяют водные части экстракта. Аликвоту экстракта очищают на картридже с катионообменной смолой AG 50W-X8. После элюирования и концентрирования pH раствора стабилизируют боратым буферным раствором. Дериватизацию проводят раствором FMOC-Cl в течение ночи при комнатной температуре, а фильтрат полученной смеси используют для анализа. Данный способ неудобен для рутинного анализа поскольку пробоподготовка основана на применении больших объемов экстрагентов и специфических катионообменных смол, а стадия дериватизации чересчур длительна. Определение ГЛ в данной работе не рассмотрено. Другая работа [24] описывает определение ГФ в тканях субпродуктов с ПО 0,025 мг/кг. Для этого проводят экстракцию смесью метанола с водой (1:4) и центрифугируют. К 20 мл экстракта добавляют 5 мл дихлорметана и 0,02 мл уксусной кислоты, встряхивают, центрифугируют и используют 10 мл полученного раствора для повторной жидкость-жидкостной экстракции с 2,5 мл дихлорметана. Проводят ТФЭ на сорбенте со слабыми анионообменными свойствами, концентрируют очищенный экстракт досуха, перерастворяют в деионизованной воде и дериватизируют ГФ раствором FMOC-Cl при комнатной температуре в течение 45 мин. Избыток реагента удаляют дихлорметаном, раствор фильтруют и используют для анализа. Такой подход является наиболее выигрышным при работе со сложными объектами анализа, однако в работе не описана возможность совместного определения АМФК и ГЛ, не оценена полнота удержания ГФ на сорбенте картриджа ТФЭ и не приведены параметры дериватизации.

Цель работы — разработка методики совместного определения ГФ, АМФК и ГЛ методом ВЭЖХ-МС/МС в продукции животного происхождения (субпродукты, мышечная ткань, молоко) с дериватизацией определяемых соединений и очисткой дериватов методом ТФЭ перед разделением на колонках с обращенной фазой.

Экспериментальная часть

Реактивы, материалы, оборудование. В работе использовали метанол 99 % (CAS 67-56-1), ацетонитрил 99 % (CAS 75-05-8), муравьиную

кислоту 99 % (CAS 64-18-6), ацетон 99 % (CAS 67-64-1), ацетат аммония 99 % (CAS 631-61-8), FMOC-Cl 97 % (CAS 28920-43-6), глифосат 95 % (CAS 1071-83-6), глюфосинат аммония 95 % (CAS 77182-82-2), АМФК 95 % (CAS 1066-51-9), Глифосат-2-¹³C, ¹⁵N 95 % (далее — ГФ-ISt, CAS 285978-24-7) производства Merck (Германия), а также соляную кислоту 37 % (CAS 7647-01-0), натрия тетраборат десятиводный 99,5 % (CAS 1303-96-4), сульфосалициловую кислоту 95 % (CAS 304851-84-1), гидроксид натрия 97 % (CAS 1310-73-2), диэтиловый эфир 99 % (CAS 60-29-7), гидрооксид аммония 25 % (CAS 1336-21-6), уксусную кислоту 99 % (CAS 64-19-7), трихлоруксусную кислоту 90 % (CAS 76-03-9) производства ТД Химмед (Россия). Для ТФЭ применяли картриджи марок Oasis HLB, WCX с 60 мг сорбента объемом 3 мл (Waters, США). Деионизованную воду получали из системы очистки воды Millipore (Merck, Германия). Для экстракции и перемешивания использовали шейкеры Reax 2 и Reax Control (Heidolph, Германия). Концентрирование экстрактов и дериватизацию проводили с использованием модуля Pierce Reacti-Therm III (Thermo, США). Для определения использовали масс-спектрометр QTRAP 6500 (Sciex, США) с хроматографом 1290 Infinity II LC (Agilent, США). Исходные растворы стандартов имели концентрацию 0,5 мг/мл, рабочие смеси — 0,1 и 0,01 мг/мл в деионизованной воде. Концентрация рабочего раствора ГФ-ISt составляла 0,2 мг/мл. Градуировочные зависимости строили путем внесения аликвот рабочих растворов в гомогенаты образцов с проведением через все этапы пробоподготовки. Боратный буферный раствор для дериватизации готовили смешиванием 0,1 М гидроксида натрия и 0,05 М раствора тетрабората натрия в соотношении 49,9:50,1.

Экстракция из образцов молока. В полипропиленовую пробирку вместимостью 15 мл помещали 4 г молока и вносили аликвоту рабочего раствора ГФ-ISt. Содержимое пробирки перемешивали на встряхивателе и добавляли 1 мл 5 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Дальнейшую пробоподготовку проводили в соответствии с общей схемой экстракции.

Экстракция из образцов мяса и субпродуктов. В полипропиленовую пробирку вместимостью 15 мл помещали 1 г гомогенного образца и вносили аликвоту рабочего раствора ГФ-ISt. Содержимое перемешивали на встряхивателе и добавляли 4 мл 1–1,5 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Дальнейшую пробоподготовку проводили в соответствии с общей схемой экстракции.

Общая схема экстракции и первичной очистки. Пробирку с содержимым встряхивали для размягчения навески экстрагентом и оставляли в

горизонтальном положении в течение 5–10 мин, после чего устанавливали в вертикальный встряхиватель и проводили экстракцию в течение 30 мин с последующей дополнительной обработкой в УЗБ в течение 10 мин при комнатной температуре. Пробирку с содержимым центрифугировали при 4750 мин⁻¹ и 5–10 °С в течение 15–20 мин. Для очистки, предшествующей дериватизации, использовали картридж ТФЭ Oasis HLB. Сорбент картриджа активировали и уравнивали метанолом, деионизованной водой и 0,5 мл экстракта последовательно. После уравнивания под картридж подставляли приемные пробирки вместимостью 15 мл, а на сорбент наносили 1 мл экстракта, давая ему протечь без применения вакуума в пробирку.

Дериватизация и финальная очистка. В пробирку с 1 мл очищенного экстракта вносили 1 мл боратного буферного раствора и перемешивали, после чего добавляли 1 мл раствора FMOC-Cl (3 мг/мл) в ацетоне. Пробирку тщательно закрывали, встряхивали и оставляли при 50 °С для дериватизации. По прошествии 30 мин пробирку охлаждали до комнатной температуры и вносили в нее 2 мл диэтилового эфира. Однократно проводили жидкость-жидкостную экстракцию избытка FMOC-Cl, центрифугировали и отсасывали органический слой компрессором. Оставшийся объем концентрировали в токе азота при 40–50 °С до 1–1,2 мл, подкисляли 10 мкл соляной кислоты и доводили общий объем до 3–3,5 мл деионизованной водой. Пробирку с содержимым центрифугировали при 4750 мин⁻¹ и 10 °С в течение 15 мин и очищали экстракт на картридже ТФЭ Oasis WCX. Для этого сорбент активировали и последовательно уравнивали метанолом и раствором 5 %-ной муравьиной кислоты. Экстракт полностью наносили на картридж и позволяли протечь в слив без применения вакуума. Сорбент последовательно промывали 2 мл 5 %-ной муравьиной кислоты, 1,5 мл раствора 30 %-ного метанола с 5 % муравьиной кислоты. После прохождения растворов их остатки продавливали воздухом, а под картридж подставляли приемную пробирку вместимостью 15 мл. Определяемые компоненты смывали с сорбента 3 мл смеси 90 %-ного метанола с 1 % гидроксида аммония и 9 % деионизованной воды. Полученный элюат концентрировали в токе азота до 0,2–0,3 мл при 40–50 °С. Конечный объем экстракта доводили до 1 мл раствором 20 %-ного метанола с 1 % уксусной кислоты в деионизованной воде и перемешивали. Экстракт центрифугировали при 15 000 мин⁻¹ и 5–10 °С в течение 15–20 мин и использовали для анализа.

Условия хроматографического разделения и детектирования. Определение дериватов ГФ, ГЛ и АМФК осуществляли в режиме регистра-

Таблица 1. Параметры работы масс-спектрометра Sciex 6500**Table 1.** Operation parameters of a Sciex 6500 mass-spectrometer

Определяемое соединение	Ион-предшественник, m/z	Дочерние ионы, m/z	DE, В	CE, В	CXP, В
Глифосат	390,1	150,2/124,2	–95/–40	–30/–32	–10/–8
Глифосат IS	392,1	152,2/126,2	–95/–114	–30/–41	–10/–12
Глюфосинат	402,1	180,2/206,2	–55/–73	–17,3/–20	–15/–4
АМФК	332,1	136,2/110,2	–111/–107	–20/–11	–17/–12

ции отрицательных ионов. Режим сканирования — мониторинг заданных реакций (MRM). Скорость сканирования составляла 80 мкс; температура источника (TEM) — 500 °C; напряжение ионного источника — 4500 В; газ завеса (CUR) — 25; газ источника (GS1/GS2) — 60/60; потенциал входа (EP) — 10 В. Параметры работы масс-спектрометра в режиме MRM соответствовали указанным в табл. 1.

При хроматографическом разделении в качестве подвижных фаз использовали 20 мМ раствор ацетата аммония в деионизованной воде (А) и 20 мМ раствор ацетата аммония в метаноле (Б). Параметры работы жидкостного хроматографа с колонкой Eclipse Plus C₁₈ RRHD (Agilent, США) с диаметром зерна сорбента 1,8 мкм, внутренним диаметром 2,1 мм и длиной 50 мм указаны в табл. 2.

При проведении хроматографического разделения температура колонки составляла 30 °C, объем вводимой пробы — 10 мкл, температура в отсеке устройства ввода проб — 15 °C. Время выхода определяемых соединений: глифосат — 4,77 мин; глифосат IS — 4,77 мин; глюфосинат — 5,57 мин; АМФК — 6,34 мин.

Обсуждение результатов

Выбор способа хроматографического разделения. В существующей аналитической практике ГФ, ГЛ и АМФК определяют методом ВЭЖХ-МС/МС либо напрямую, либо после дериватизации. В первом случае используют ионообменные и цвиттер-ионные хроматографические колонки, а во втором наиболее часто — колонки на основе обращенно-фазового сорбента.

При выборе способа хроматографического разделения сравнили эффективность работы цвиттер-ионной колонки SeQuant Zic-cHILIC (с диаметром зерна сорбента 3 мкм, внутренним диаметром 2,1 мм и длиной 100 мм (Merk, Германия) и колонки Eclipse Plus C₁₈ RRHD при разделении модельных смесей определяемых соединений. При разделении ГФ, ГЛ и АМФК на цвиттер-ионной колонке использовали подвижную фазу А — 50 мМ раствор ацетата аммония в ацетонитриле с 0,5 %-ной муравьиной кислотой и

Таблица 2. Условия хроматографического разделения**Table 2.** Chromatographic separation conditions

Время, мин	Подвижная фаза А, %	Подвижная фаза В, %	Скорость потока, мл/мин
0	70	30	0,3
3	70	30	0,3
8,5	5	95	0,3
9,5	5	95	0,3
10	70	30	0,3
14	70	30	0,3

фазу В — смесь 20 % ацетонитрила и 30 % метанола в 0,5 %-ной муравьиной кислоте. Скорость потока элюента составляла 0,4 мл/мин, температура колонки — 35 °C. Детектирование проводили в режиме мониторинга выделенных ионов (SIM): ГФ — 168 m/z , ГЛ — 180 m/z , АМФК — 110 m/z . Удовлетворительное разделение ГФ и АМФК удалось получить по следующей программе: в начальный момент времени — 100 % А, к 5 мин — градиент к 100 % В, до 7 мин — 100 % В, к 8 мин — градиент к 100 % А, уравнивание колонки до 12 мин. При этом получить хроматографический пик правильной формы для ГЛ не удалось. Отмечались также нестабильность времен удерживания при работе с модельными смесями, содержащими экстракты образцов, и непостоянная интенсивность аналитического сигнала. При изменении программы разделения удалось сформировать хроматографический пик ГЛ, однако это произошло в ущерб ГФ и АМФК (рис. 1). Программа разделения была следующей: в начальный момент времени — 100 % А, с 1 по 4 мин, градиент к 30 % В, к 5 мин, градиент к 95 % В, с 5 до 7 мин 95 % В, в 7,1 мин переключение на 100 % А, уравнивание колонки до 12 мин.

На колонке Eclipse Plus C₁₈ RRHD проводили хроматографическое разделение дериватов определяемых соединений в режиме MRM. Начальная программа: градиент от 1 мин и 20 % В к 6 мин и 95 % В с удержанием до 7 мин и переключением на начальные условия в 7,1 мин. Колонку уравнивали в течение 4 – 5 мин. Ско-

рость потока элюента составляла 0,3 мл/мин, температура — 30 °С. Такая программа позволяла получать подходящие для определения пики АМФК и ГЛ, однако для иона-продукта ГФ наблюдалось наложение пика-«наездника». После изменения программы градиента в соответствии с табл. 1 интерференция была устранена (рис. 2). В результате проведенных экспериментов установлено, что использование хроматографической колонки Eclipse Plus C₁₈ RRHD позволяет обеспечить стабильность значений времен удерживания и интенсивности аналитического сигнала, что и определило выбор колонки.

Экстракция. Основываясь на природе определяемых соединений и виде объектов исследования, проводили серию экспериментов по извлече-

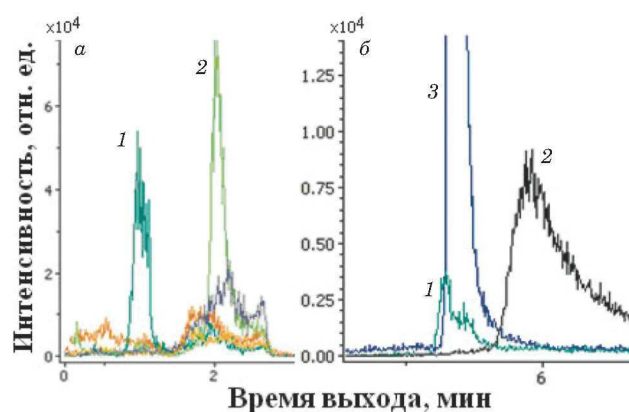


Рис. 1. Разделение смеси аналитов на колонке SeQuant Zic-chHILIC при начальном градиенте (а) и после его оптимизации (б): 1 — аминометилфосфоновая кислота; 2 — глифосат; 3 — глюфосинат

Fig. 1. Separation of the mixture of analytes on a SeQuant Zic-chHILIC column at the initial gradient (a) and after its optimization (b): 1 — aminomethylphosphonic acid; 2 — glyphosate; 3 — glufosinate

нию ГФ, ГЛ и АМФК из молока, мышечных тканей и тканей субпродуктов (почки, сердце). В качестве экстрагентов, способных одновременно извлечь определяемые соединения, разрушить ткани образцов и осадить белки с пептидами, рассматривали растворы сульфосалициловой, 2 %-ной трихлоруксусной и 0,1 М соляной кислоты, а также метанол, подкисленный до 0,1 % муравьиной кислотой. Концентрацию кислот подбирали таким образом, чтобы емкость боратного буферного раствора позволяла сохранить оптимальное для дериватизации значение pH. К навескам образцов после внесения аликвот рабочего раствора стандартов добавляли по 4 мл экстрагентов. Пробирки тщательно встряхивали и оставляли в горизонтальном положении на несколько минут, после чего проводили экстракцию как описано выше. 0,1 М раствор соляной кислоты хорошо разрушал ткани, однако образованные взвешенные частицы были плохо устранимы в ходе центрифугирования и первой ТФЭ, что существенно увеличивало время проведения данных этапов, а отказ от ТФЭ приводил к существенному ухудшению результатов дериватизации. Применение смеси метанола с муравьиной кислотой приводило к характерному для липидов легкому окрашиванию экстрактов, которое не устранялось на стадии ТФЭ. Метанол также оказывал негативное воздействие на процедуру дериватизации. В ходе подбора экстрагента для образцов молока было установлено, что оптимальное объемное соотношение образец/экстрагент при применении 5 %-ной сульфосалициловой кислоты составляет 4:1. Такой подход позволяет получить концентрацию кислоты в экстракте на уровне 1 % и увеличить аналитический сигнал за счет большего количества образца. Следует отметить, что в случае субпродуктов целесообразно

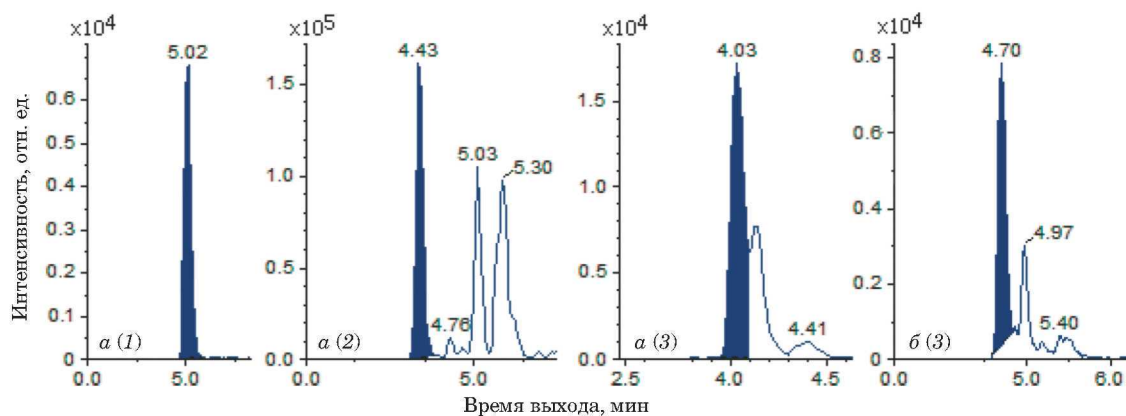


Рис. 2. Разделение смеси аналитов на колонке Eclipse Plus C₁₈ RRHD при начальном градиенте (а) и после его оптимизации (б): 1 — аминометилфосфоновая кислота; 2 — глюфосинат; 3 — глифосат

Fig. 2. Separation of the mixture of analytes on an Eclipse Plus C₁₈ RRHD column at the initial gradient (a) and after its optimization (b): 1 — aminomethylphosphonic acid; 2 — glufosinate; 3 — glyphosate

применять 1,5 %-ную сульфосалициловую кислоту. Сравнение сумм площадей пиков ГФ, ГЛ и АМФК, полученных при применении различных экстрагентов, представлено на рис. 3.

Дериватизация. Стадия дериватизации является неотъемлемой частью пробоподготовки, поэтому подбор условий ее проведения важен для получения объективного результата анализа. Для этой цели готовили 4 серии модельных образцов мышечной ткани согласно описанной выше процедуре. Каждая серия состояла из 5 образцов с добавками смеси растворов ГФ, ГЛ и АМФК в концентрациях, соответствующих середине рабочего диапазона методики. Условия эксперимента приведены в табл. 3.

После дериватизации избыток ФМОС-Cl удаляли диэтиловым эфиром, а неорганическую часть концентрировали и подвергали очистке методом ТФЭ на картриджах Oasis WCX по стандартному протоколу, предложенному производителем. При интерпретации результатов анализа рассчитывали значение десятичного логарифма для суммы площадей пиков масс-хроматограмм каждого соединения в серии (табл. 4). Полученные значения сравнивали между сериями. В результате выбрали условия проведения дериватизации: $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация раствора ФМОС-Cl — 3 мг/мл (в табл. 4).

Финальная очистка. Для доработки стандартного протокола очистки экстрактов на картриджах Oasis WCX проводили серию экспериментов по изменению содержания метанола во втором промывочном растворе 5 %-ной муравьиной кислоты, применяемого после нанесения экстрактов. Подбирали такое содержание метанола в растворе, при котором определяемые соединения надежно удерживаются сорбентом, а компоненты образца удаляются в слив. Для этого готовили модельные смеси на основе экстрактов мышечной ткани с добавками ГФ, ГЛ и АМФК в концентрациях, соответствующих середине рабочего диапазона методики. Проводили дериватизацию и последующую подготовку дериватов к ТФЭ как описано выше. Последующая очистка методом ТФЭ включала: активацию сорбента

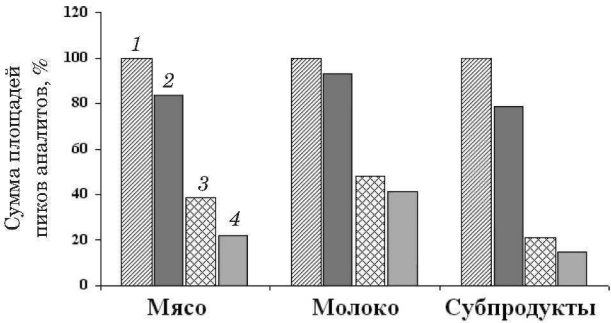


Рис. 3. Сравнение сумм площадей пиков аналитов в зависимости от вида экстрагента: 1 — сульфосалициловая кислота; 2 — 2 %-ная трихлоруксусная кислота; 3 — 0,1 М соляная кислота; 4 — метанол с 1 %-ной муравьиной кислотой

Fig. 3. Comparison of the sum of analyte peak areas depending on the type of the extraction mixture: 1 — sulfosalicylic acid; 2 — 2 % trichloroacetic acid; 3 — 0.1 N hydrochloric acid; 4 — methanol with 1 % formic acid

2 мл метанола, уравнивание 2 мл 5 %-ной муравьиной кислоты, нанесение модельной смеси, промывку 2 мл 5 %-ной муравьиной кислоты, промывку 2 мл промывочного раствора (10–60 % метанола с 5 %-ной муравьиной кислотой) с шагом содержания метанола 10 %, сушку и элюирование.

Для оценки результатов эксперимента рассчитывали значение lg суммы площадей пиков масс-хроматограмм ГФ, ГЛ и АМФК в каждом эксперименте и сравнивали полученные значения для разных экспериментов. В качестве наилучшего промывочного раствора был выбран 30 %-ный метанол с 5 % муравьиной кислоты (рис. 4). Объем нанесения промывочного раствора был уменьшен до 1,5 мл для снижения вероятности потерь определяемых соединений.

Валидация. Валидируемая схема пробоподготовки соответствовала описанной выше. В качестве образцов для проведения валидации (матриц) использовали пастеризованное молоко, гомогенат мышечной ткани, гомогенат тканей субпродуктов (почки, сердце), не содержащие определяемых соединений. Для каждой матрицы проводили 4 эксперимента с двумя изменяющимися факторами: время и оператор. Серия каждо-

Таблица 3. Параметры проведения эксперимента по дериватизации

Table 3. Parameters for derivatization experiment

Номер серии эксперимента	Изменяемые параметры		
	$T, ^{\circ}\text{C}$	Время, мин	Концентрация ФМОС-Cl, мг/мл
1	50	30	3
2	30	30	3
3	Комнатная	30	3
4	30	30	1

Таблица 4. Результаты проведения эксперимента по дериватизации

Table 4. Results of the derivatization experiment

Соединение	Номер серии эксперимента			
	1	2	3	4
Глифосат	6,901	6,800	6,848	6,555
АМФК	6,745	6,584	6,645	6,389
Глюфосинат	7,929	7,880	7,937	7,639



Рис. 4. Сравнение сумм площадей пиков аналитов в зависимости от содержания метанола в промывочном растворе при очистке методом ТФЭ

Fig. 4. Comparison of the sums of analyte peak areas depending on the methanol content in a washing solution during purification at SPE stage

го эксперимента состояла из чистого образца (бланк), 5 образцов для построения градуировочной зависимости, двух образцов контроля качества (QC) и 5 образцов с добавками, соответствующими уровням градуировочной зависимости (выполняли по два параллельных определения). Все образцы проходили пробоподготовку с предварительным внесением аликвот рабочих растворов стандартов. Таким образом, один эксперимент включал анализ 18 образцов. Критерии

надлежащего выполнения каждого эксперимента были следующими: полученные значения корреляции градуировочных зависимостей $R \geq 0,99$; значения правильности для каждого градуировочного уровня не более $\pm 20\%$; разброс результатов анализа образцов QC не более 20 % по отношению к истинному значению. Для оценки специфичности методики проводили анализ 20 образцов матрицы каждого вида, интерференции отсутствовали. Значения относительного среднеквадратического отклонения повторяемости, соответствующие нижнему рабочему диапазону методики, не превышали 20,8 и 26 % в мышечных тканях, молоке и субпродуктах соответственно. Показатель воспроизводимости для данного диапазона методики находился в пределах от 12 до 28 % в зависимости от матрицы и определяемого соединения. Рабочий диапазон методики и значения относительной расширенной неопределенности U приведены в табл. 5.

Закключение

Разработанная методика позволяет определять ГФ, ГЛ и АМФК в продукции животного происхождения на уровне, установленном Сан-ПиН 1.2.3685–21, и предназначена для организа-

Таблица 5. Метрологические характеристики методики, полученные в ходе ее валидации
Table 5. Values of the relative expanded uncertainty obtained during validation of the developed procedure

Соединение	Диапазон определяемых содержаний, мг/кг	U при P = 0,95, %	Уравнение градуировочной зависимости	R
Мышечная ткань				
Глифосат	От 0,05 до 1,0 вкл.	41	$y = 0,259x + 0,000294$	0,999
	Св. 1,0 до 10	18		
АМФК	От 0,4 до 2,0 вкл.	28	$y = 0,559x + 0,106$	0,995
	Св. 2,0 до 20	23		
Глюфосинат	От 0,05 до 1,0 вкл.	29	$y = 3x + 0,038$	0,992
	Св. 1,0 до 10	28		
Молоко				
Глифосат	От 0,02 до 0,2 вкл.	27	$y = 0,892x + 0,00849$	0,999
	Св.0,2 до 2,5	16		
АМФК	От 0,05 до 0,2 вкл.	25	$y = 0,445x - 0,000821$	0,999
	Св.0,2 до 2,5	17		
Глюфосинат	От 0,02 до 0,2 вкл.	25	$y = 55,6x + 0,502$	0,999
	Св.0,2 до 2,5	16		
Субпродукты				
Глифосат	От 0,05 до 1,0 вкл.	28	$y = 0,191x + 0,0268$	0,997
	Св. 1,0 до 10	22		
АМФК	От 0,4 до 2,0 вкл.	29	$y = 1,43x + 0,252$	0,999
	Св. 2,0 до 20	23		
Глюфосинат	От 0,05 до 1,0 вкл.	34	$y = 59,2x + 1,51$	0,999
	Св. 1,0 до 10	18		

ций, занимающихся контролем безопасности пищевой продукции. Методика основана на селективном хромато-масс-спектрометрическом определении с использованием хроматографических колонок с обращенно-фазовым сорбентом, что делает ее воспроизводимой в большинстве испытательных лабораторий. Разработанная методика аттестована и включена в реестр методик измерений РФ (№ ФР.1.31.2021.39543), а также включена в область аккредитации Испытательного центра ФГБУ «ВГНКИ» и применяется для контроля безопасности сырья АПК РФ и импортируемой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов Ю. Я., Ларина Г. Е., Шестаков В. Г. Методическое руководство по изучению гербицидов, применяемых в растениеводстве. — М.: Печатный Город, 2009. — 252 с.
2. Arregui M. C., Lenardyn A., Sanchez D., et al. Monitoring glyphosate residues in transgenic glyphosate-resistant soybean / *Pest. Manag. Sci.* 2003. Vol. 60. P. 163 – 166. DOI: 10.1002/ps.775
3. Сорокин А., Некрасов Д., Батов И. и др. Глифосат в сырье растительного происхождения и кормах / *Комбикорма*. 2022. № 3. С. 58 – 60. DOI: 10.25741/2413-287X-2022-03-4-171
4. Жариков М. Г., Спиридонов Ю. Я. Изучение влияния глифосатсодержащих гербицидов на агроценоз / *Агрохимия*. 2008. № 8. С. 1 – 9.
5. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. Пестициды и регуляторы роста растений: справочник. — М.: Химия, 1995. — 576 с.
6. Gupton K. Z., Loomis D., Grosse Y., et al. Carcinogenicity of Tetrachlorvinphos, Parathion, Malathion, Diazinon, and Glyphosate / *Lancet Oncol.* 2015. Vol. 16. P. 490 – 491. DOI: 10.1016/S1470-2045(15)70134-8
7. Qian K., Tang T., Shi T., et al. Residue determination of glyphosate in environmental water samples with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 635. N 2. P. 222 – 226. DOI: 10.1016/j.aca.2009.01.022
8. Delmonico E., Janksyn B., Nilson S., et al. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC / *Acta Sci. Technol.* 2014. Vol. 36. P. 513 – 519. DOI: 10.4025/actascitechnol.v36i3.22406
9. Sun L., Kong D., Gu W., et al. Determination of glyphosate in soil/sludge by high performance liquid chromatography / *J. Chromatogr. A.* 2017. Vol. 1502. P. 8 – 13. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.04.018
10. Pires N., Passos C., Morgado M., et al. Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection in waters of the Santarém Plateau, Brazilian Amazon / *J. Environ. Sci. Health, B.* 2020. Vol. 55. N 9. P. 794 – 802. DOI: 10.1080/03601234.2020.1784668
11. Polyiem W., Hongsibsong S., Chantara S., et al. Determination and Assessment of Glyphosate Exposure Among Farmers from Northern Part of Thailand / *J. Pharmacol. Toxicol.* 2017. Vol. 12. N 2. P. 97 – 102. DOI: 10.3923/jpt.2017.97.102
12. Karolyne M., Siomara J., Célia G., et al. Determination of Glyphosate in human urine from farmers in Mato Grosso-BR / *InterAm. J. Med. Health.* 2020. Vol. 3. P. 1 – 10. DOI: 10.31005/iajmh.v3i0.124
13. Sharma O. P., Polphana N., Rangkadilok N., et al. Development of simple and sensitive HPLC method for determination of glyphosate residues in soybean / *Nepal J. Environ. Sci.* 2015. Vol. 3. P. 21 – 26. DOI: 10.3126/njes.v3i0.22731
14. Wang F. X., Pan F., Zhang S., et al. Determination of Glyphosate Residue in Genetically Modified Soybean by Protein Precipitator Clean-up and HPLC with OPA Post-column Derivatization: International Conference on Environmental Research and Public Health / *ICERP* 2017. P. 124 – 136. DOI: 10.1515/9783110559040-016
15. 2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (Text with EEA relevance) (notified under document number C(2002) 3044) / *Official J. L* 221. 2002. P. 8 – 36.
16. Chamkasem N., Harmon T. Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in soybean and corn by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408. N 18. P. 4995 – 5004. DOI: 10.1007/s00216-016 – 9597 – 6
17. Kaczyński P., Lozowicka B. Liquid chromatographic determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in rapeseed with MS/MS detection or derivatization/fluorescence detection / *Open Chem.* 2015. Vol. 13. N 1. P. 1011 – 1019. DOI: 10.1515/chem-2015-0107
18. Goscinnny S., Unterluggauer H., Aldrian J., et al. Determination of Glyphosate and Its Metabolite AMPA (Aminomethylphosphonic Acid) in Cereals After Derivatization by Isotope Dilution and UPLC-MS/MS / *Food Anal. Methods.* 2012. Vol. 5. N 5. P. 1177 – 1185. DOI: 10.1007/s12161-011-9361-7
19. Chen M. X., Cao Z. Y., Jiang Y., et al. Direct determination of glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid, in fruits and vegetables by mixed-mode hydrophilic interaction/weak anion-exchange liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2013. Vol. 1272. P. 90 – 99. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.11.069
20. Chamkasem N., Vargo J. D. Development and independent laboratory validation of an analytical method for the direct determination of glyphosate, glufosinate, and aminomethylphosphonic acid in honey by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / *J. Reg. Sci.* 2017. Vol. 5. N 2. P. 1 – 9. DOI: 10.21423/jrs-v05n02p001
21. Jensen P. K., Wujcik C. E., McGuire M. K., et al. Validation of reliable and selective methods for direct determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in milk and urine using LC-MS/MS / *J. Environ. Sci. Health B.* 2016. Vol. 51. N 4. P. 254 – 259. DOI: 10.1080/03601234.2015.1120619
22. Steinborn A., Alder L., Michalski B., et al. Determination of glyphosate levels in breast milk samples from Germany by LC-MS/MS and GC-MS/MS / *J. Agric. Food Chem.* 2016. Vol. 64. N 6. P. 1414 – 1421. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b05852
23. Li B., Deng X., Guo D., et al. Determination of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid Residues in Foods Using High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry / *Mass Spectrometry / Chin. J. Chromatogr.* 2007. Vol. 25. P. 486 – 490. DOI: 10.1016/S1872-2059(07)60017-0
24. Szternfeld P., Malysheva S. V., Hanot V., et al. Robust Transferable Method for the Determination of Glyphosate Residue in Liver After Derivatization by Ultra-high Pressure Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / *Food Anal. Methods.* 2016. Vol. 9. P. 1173 – 1179. DOI: 10.1007/s12161-015-0293-5

REFERENCES

1. Spiridonov Yu. Ya., Larina G. E., Shestakov V. G. Methodological guide for the study of herbicides used in crop production. — Moscow: Pechatnyi Gorod, 2009. — 252 p. [in Russian].
3. Sorokin A., Nekrasov D., Batov I., et al. Glyphosate in raw materials of plant origin and feed / *Kombikorma*. 2022. N 3. P. 58 – 60 [in Russian]. DOI: 10.25741/2413-287X-2022-03-4-171
4. Zharikov M. G., Spiridonov Yu. Ya. Studying the Effect of Glyphosphate Herbicides on an Agrocenosis / *Agrokhimiya*. 2008. N 8. P. 1 – 9 [in Russian].

5. **Mel'nikov N. N., Novozhilov K. V., Belan S. R.** Pesticides and Plant Growth Regulators: A Handbook. — Moscow: Khimiya, 1995. — 576 p. [in Russian].
6. **Guyton K. Z., Loomis D., Grosse Y., et al.** Carcinogenicity of Tetrachlorvinphos, Parathion, Malathion, Diazinon, and Glyphosate / *Lancet Oncol.* 2015. Vol. 16. P. 490 – 491. DOI: 10.1016/S1470-2045(15)70134-8
7. **Qian K., Tang T., Shi T., et al.** Residue determination of glyphosate in environmental water samples with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride / *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 635. N 2. P. 222 – 226. DOI: 10.1016/j.aca.2009.01.022
8. **Delmonico E., Janksyn B., Nilson S., et al.** Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC / *Acta Sci. Technol.* 2014. Vol. 36. P. 513 – 519. DOI: 10.4025/actascitechnol.v36i3.22406
9. **Sun L., Kong D., Gu W., et al.** Determination of glyphosate in soil/sludge by high performance liquid chromatography / *J. Chromatogr. A.* 2017. Vol. 1502. P. 8 – 13. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.04.018
10. **Pires N., Passos C., Morgado M., et al.** Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection in waters of the Santarém Plateau, Brazilian Amazon / *J. Environ. Sci. Health, B.* 2020. Vol. 55. N 9. P. 794 – 802. DOI: 10.1080/03601234.2020.1784668
11. **Polyiem W., Hongsibsong S., Chantara S., et al.** Determination and Assessment of Glyphosate Exposure Among Farmers from Northern Part of Thailand / *J. Pharmacol. Toxicol.* 2017. Vol. 12. N 2. P. 97 – 102. DOI: 10.3923/jpt.2017.97.102
12. **Karolyne M., Siomara J., Célia G., et al.** Determination of Glyphosate in human urine from farmers in Mato Grosso-BR / *InterAm. J. Med. Health.* 2020. Vol. 3. P. 1 – 10. DOI: 10.31005/iajmh.v3i0.124
13. **Sharma O. P., Pholphana N., Rangkadilok N., et al.** Development of simple and sensitive HPLC method for determination of glyphosate residues in soybean / *Nepal J. Environ. Sci.* 2015. Vol. 3. P. 21 – 26. DOI: 10.3126/njes.v3i0.22731
14. **Wang F. X., Pan F., Zhang S., et al.** Determination of Glyphosate Residue in Genetically Modified Soybean by Protein Precipitator Clean-up and HPLC with OPA Post-column Derivatization: International Conference on Environmental Research and Public Health / *ICERP* 2017. P. 124 – 136. DOI: 10.1515/9783110559040-016
15. 2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (Text with EEA relevance) (notified under document number C(2002) 3044) / *Official J. L* 221. 2002. P. 8 – 36.
16. **Chamkasem N., Harmon T.** Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in soybean and corn by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408. N 18. P. 4995 – 5004. DOI: 10.1007/s00216-016 – 9597 – 6
17. **Kaczyński P., Lozowicka B.** Liquid chromatographic determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in rapeseed with MS/MS detection or derivatization/fluorescence detection / *Open Chem.* 2015. Vol. 13. N 1. P. 1011 – 1019. DOI: 10.1515/chem-2015-0107
18. **Goscinyński S., Unterluggauer H., Aldrian J., et al.** Determination of Glyphosate and Its Metabolite AMPA (Aminomethylphosphonic Acid) in Cereals After Derivatization by Isotope Dilution and UPLC-MS/MS / *Food Anal. Methods.* 2012. Vol. 5. N 5. P. 1177 – 1185. DOI: 10.1007/s12161-011-9361-7
19. **Chen M. X., Cao Z. Y., Jiang Y., et al.** Direct determination of glyphosate and its major metabolite, aminomethylphosphonic acid, in fruits and vegetables by mixed-mode hydrophilic interaction/weak anion-exchange liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2013. Vol. 1272. P. 90 – 99. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.11.069
20. **Chamkasem N., Vargo J. D.** Development and independent laboratory validation of an analytical method for the direct determination of glyphosate, glufosinate, and aminomethylphosphonic acid in honey by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / *J. Reg. Sci.* 2017. Vol. 5. N 2. P. 1 – 9. DOI: 10.21423/jrs-v05n02p001
21. **Jensen P. K., Wujcik C. E., McGuire M. K., et al.** Validation of reliable and selective methods for direct determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in milk and urine using LC-MS/MS / *J. Environ. Sci. Health B.* 2016. Vol. 51. N 4. P. 254 – 259. DOI: 10.1080/03601234.2015.1120619
22. **Steinborn A., Alder L., Michalski B., et al.** Determination of glyphosate levels in breast milk samples from Germany by LC-MS/MS and GC-MS/MS / *J. Agric. Food Chem.* 2016. Vol. 64. N 6. P. 1414 – 1421. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b05852
23. **Li B., Deng X., Guo D., et al.** Determination of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid Residues in Foods Using High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry / *Mass Spectrometry / Chin. J. Chromatogr.* 2007. Vol. 25. P. 486 – 490. DOI: 10.1016/S1872-2059(07)60017-0
24. **Szternfeld P., Malysheva S. V., Hanot V., et al.** Robust Transferable Method for the Determination of Glyphosate Residue in Liver After Derivatization by Ultra-high Pressure Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / *Food Anal. Methods.* 2016. Vol. 9. P. 1173 – 1179. DOI: 10.1007/s12161-015-0293-5

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-23-30>

ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК СПИРТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Андрей Владимирович Алексеев*, Павел Витальевич Якимович

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: kvark-87@mail.ru

*Статья поступила 20 октября 2022 г. Поступила после доработки 6 ноября 2022 г.
Принята к публикации 21 декабря 2022 г.*

Исследовано влияние добавок спиртов (этанола и изопропанола) на аналитические сигналы при определении 15 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Установлено, что внесение добавок приводит к увеличению (коэффициент усиления более 2) аналитических сигналов As, Se и Te. Изучено влияние спиртовых добавок на образование оксидных ионов основных легирующих компонентов никелевых сплавов: обнаружено подавление образования мешающих полиатомных ионов хрома и титана, сигналы которых накладываются на сигнал ^{82}Se . Методом ИСП-МС с применением добавок спирта и других способов подавления спектральных интерференций определены вредные примеси в образце сложнелегированного никелевого сплава. Показано, что для определения менее 2 мкг/г селена необходимо добавлять 2 % об. этилового спирта. Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с данными анализа образца сплава методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; ИСП-МС; никелевые сплавы; определение вредных примесей; добавки спирта.

IMPROVEMENT OF THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS FOR THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN HIGH TEMPERATURE NICKEL ALLOYS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA – MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

© Andrey V. Alekseev*, Pavel V. Yakimovich

All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials of National Research Center “Kurchatov Institute”, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: kvark-87@mail.ru

Received October 20, 2022. Revised November 6, 2022. Accepted December 21, 2022.

The results of studying the effect of alcohol additives (ethanol and isopropanol) on the analytical signals of 15 elements in their determination by the method of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) are presented. It is shown that these additives lead to more than two-fold increase of the analytical signals from As, Se, and Te. The study of their effect on the formation of oxide ions of the main alloying components revealed the suppression of the formation of interfering polyatomic ions of chromium and titanium, the signals of which superimposed on the signal from ^{82}Se . Harmful impurities in a complex alloyed sample of nickel alloy were determined using alcohol additives and other methods of suppressing spectral interferences. It is shown that determination of less than 2 µg/g of selenium necessitates the addition of 2 vol. % of ethyl alcohol. The correctness of the obtained results was confirmed by a comparative analysis of data obtained for the same sample by high resolution mass spectrometry with a glow discharge.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS; nickel alloys; determination of impurities; microwave sample preparation.

Введение

Никелевые сплавы широко применяют при изготовлении важных узлов и деталей современных газотурбинных двигателей и агрегатов. Изделия из этих сплавов в процессе эксплуатации испытывают огромные силовые и тепловые нагрузки, при этом требования к характеристикам

этих материалов постоянно повышаются, что делает необходимыми разработку и производство жаропрочных сплавов новых типов с улучшенными свойствами [1]. Помимо основных легирующих компонентов, в состав сплавов входят вредные примеси, к которым относятся Cu, Zn, As, Se, Te, Sn, Sb, Pb, Bi и др. Даже микроколиче-

ства (менее 0,01 % масс.) этих элементов оказывают негативное влияние на различные свойства материала, поэтому чрезвычайно важной задачей является определение вредных примесей в никелевых сплавах [2].

Одним из методов многоэлементного анализа, широко применяемых для определения примесей в материалах различного состава, и характеризующихся высокой чувствительностью и низкими пределами обнаружения, является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [3]. Однако прямое определение части элементов в пробах сложного состава не всегда возможно из-за наличия спектральных интерференций — наложения сигналов ионов разных элементов или молекулярных ионов друг на друга [4]. Для устранения или частичного подавления данного эффекта часто применяют реакционно-столкновительную ячейку, являющуюся составной частью современных масс-спектрометров [5].

Одним из способов преодоления спектральных интерференций и увеличения аналитического сигнала является введение в индуктивно-связанную плазму органических веществ, чаще всего — спиртов и метана [6]. Спирты вводят в виде добавок в растворы анализируемых проб [7], а метан — в газообразном виде в реакционно-столкновительную ячейку или непосредственно в плазму [8].

Увеличение аналитического сигнала происходит за счет переноса положительного заряда с иона органического соединения (спирта или метана) на атом определяемого элемента: $C^+ + M \rightarrow M^+ + C$, где C — органическое соединение, M — атом определяемого элемента. При этом увеличивается доля ионов аналита и, как следствие, возрастает интенсивность аналитического сигнала. Данный эффект наиболее характерен для таких элементов, как As и Se — с относительно высокими потенциалами ионизации (9,82 и 9,75 эВ соответственно), но ниже, чем у углерода (11,36 эВ), а для элементов с потенциалами ионизации ниже 9 эВ аналитические сигналы увеличиваются незначительно [9]. Добавки органических соединений также способствуют снижению доли мешающих полиатомных ионов в плазме, в частности, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ [10] и оксидных полиатомных ионов [6], что в конечном итоге уменьшает спектральные помехи.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния добавок спиртов на аналитические сигналы примесных элементов (P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Pb, Bi, Ag) и полиатомных ионов (оксидных ионов Cr, Co и Ti) при анализе никелевых сплавов методом ИСП-МС, а также в определении данных примесей в образце

сложнолегированного никелевого сплава с применением добавок спирта.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для проведения эксперимента использовали масс-спектрометр iCAPQc (ThermoFisher Scientific, Германия). Для достижения максимальной интенсивности аналитических сигналов выполняли автоматическую настройку рабочих параметров прибора в соответствии со стандартной процедурой, заданной производителем (табл. 1). При этом были достигнуты следующие характеристики чувствительности: уровень оксидных ионов $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} = 2,0 \%$, уровень двухзарядных ионов $^{137}\text{Ba}^{2+}/^{137}\text{Ba} = 2,5 \%$, $^7\text{Li} \geq 35\,000$ имп/с/(мкг/дм³), $^{238}\text{U} \geq 300\,000$ имп/с/(мкг/дм³).

Реакционно-столкновительная ячейка с гелием (99 % об.) и водородом (1 % об.) работала в режиме дискриминации по кинетической энергии (режим работы KED). После настройки реакционно-столкновительной ячейки значение напряжения на входе в квадруполь Pole Bias составило –17 В, напряжение на выходе из ячейки CCT Bias –20 В. Расход газа через ячейку был подобран вручную и составил 6 мл/мин, при этом был достигнут минимальный уровень оксидных ионов $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} = 0,4 \%$. Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки MARS 6 (CEM, США) с тефлоновыми автоклавами MARS XpressPlus (CEM, США) объемом 100 см³.

Для сравнительных испытаний использовали масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде ElementGD (ThermoFisher Scientific, Германия), выполняли анализ твердого образца в режиме высокого разрешения (при этом отсутствуют все возможные спектральные интерференции для сплава данной марки) [11].

Реагенты и объекты исследования. Для растворения проб использовали азотную кислоту квалификации осч, очищенную с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR (Berghof, Германия), и 40 % фтороводородную кислоту (Merck, Германия). В качестве добавок использовали этиловый спирт высшей очистки по ГОСТ 5962–2013 и изопропиловый спирт абсолютированный по ГОСТ 9805–84, которые растворяли в деионизированной воде (удельное сопротивление не менее 18,2 МОм · см). В качестве внутреннего стандарта, который вводили вручную, использовали раствор индия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленный из стандартного раствора (In 1 г/л, High-Purity Standards, США). Для приготовления водных растворов определяемых элементов и построения градуировочных зависимо-

стей методом добавок использовали стандартные растворы P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Ga, Ag, Tl, Pb и Bi с концентрацией 1 мг/л, приготовленные из стандартных растворов этих элементов с концентрацией 1 г/л (High-Purity Standards, США). Стандартные растворы легирующих элементов сплава (Ti, Cr и Co) с концентрацией 1 г/л (High-Purity Standards, США) использовали для приготовления водных растворов для оценки мешающего влияния данных элементов в ходе масс-спектрометрических измерений.

Был проведен анализ экспериментального образца никелевого сплава типа Inconel 625 (легирован хромом, кобальтом и титаном), изготовленного в НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Пробоподготовка. Образцы никелевых сплавов массой 0,5 г (по 4 пробы в серии) растворяли в 20 мл воды, 8 мл HNO₃ и 2 мл HF. Сначала к образцу добавляли воду, затем — плавиковую кислоту, потом — азотную. Нагрев автоклавов в микроволновой системе до 120 °С осуществляли в течение 20 мин, затем еще 20 мин поддерживали данную температуру. Максимальная мощность нагрева была задана из расчета 150 Вт на автоклав, предельное давление составило не более 20 атм. Объем полученного раствора, который далее использовали для анализа, доводили до 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице.

Для построения градуировочных зависимостей использовали метод добавок, вводя известные содержания определяемых элементов непосредственно в анализируемый образец. Внутренний стандарт применяли для коррекции дрейфа сигнала в течение измерений и матричного влияния компонентов основы сплава на интенсивности сигналов определяемых элементов.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра Qtegra. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных определений, включая все стадии пробоподготовки.

Обсуждение результатов

Перед началом анализа необходимо было выбрать изотопы определяемых элементов (P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag) с учетом их распространенности для достижения максимального аналитического сигнала и с минимальным числом возможных интерференций (с учетом состава анализируемого материала) (табл. 2) [4].

Влияние добавок спиртов на аналитические сигналы элементов. Для исследования влияния добавок спирта был проведен анализ водных растворов (с концентрацией от 5 до 100 мкг/л) определяемых элементов, содержащих 0 – 8 % об. этилового или изопропилового спирта. Кислотный состав всех образцов, включая контрольные, был

Таблица 1. Рабочие параметры масс-спектрометра
Table 1. List of instrument settings

Параметр	Значение
Плазмообразующий газ, л/мин	13,7
Вспомогательный газ, л/мин	0,7
Распылительный газ, л/мин	0,92
Скорость перистальтического насоса, мин ⁻¹	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Время интегрирования (Dwell time), с	0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	164
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	3,6
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	Кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	Стандартный никелевый
Скиммер	Стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

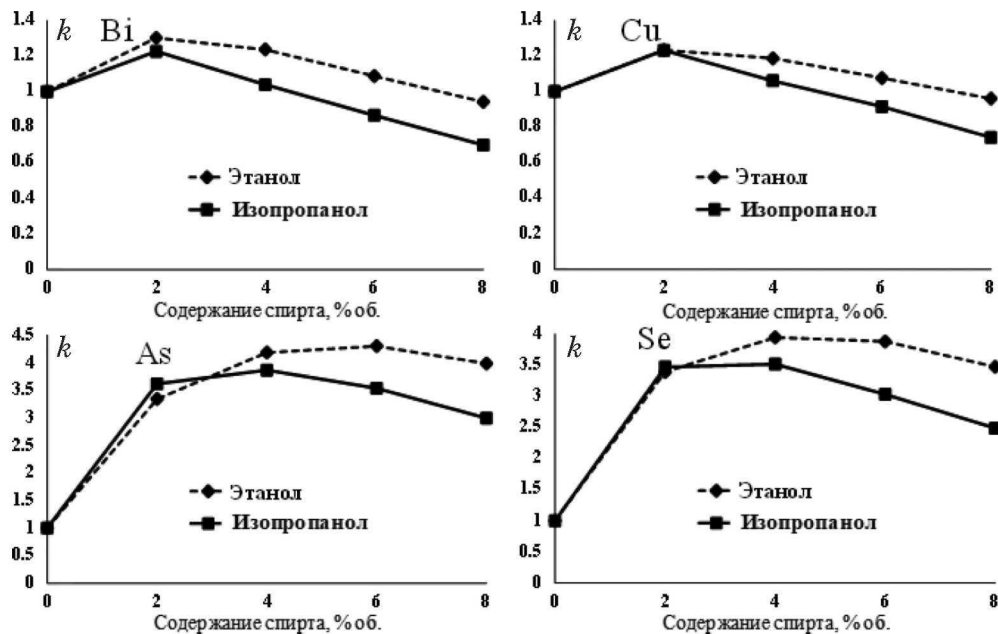


Рис. 1. Зависимости коэффициентов усиления аналитического сигнала Bi, Cu, As и Se от содержания этанола и изопропанола в пробе

Fig. 1. Dependences of enhancement factors of the analytical signals of Bi, Cu, As, and Se on the ethanol and isopropanol content in the sample

одинаков и соответствовал образцам анализируемых никелевых сплавов (после проведения всех стадий пробоподготовки). Для оценки влияния спиртовых добавок чаще всего используют коэф-

фициент усиления (k , enhancement factor) [9], который рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{I_{\text{доб}} - I'_{\text{доб}}}{I - I'}$$

где $I_{\text{доб}}$, $I'_{\text{доб}}$ — интенсивности аналитического сигнала анализируемой и контрольной проб соответственно с добавкой спирта; I , I' — интенсивности аналитического сигнала без добавки. Полученные зависимости коэффициентов усиления от содержания этанола и изопропанола в пробе приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что уже при содержании этилового спирта 2 % об. имеет место значимое увеличение коэффициента усиления для мышьяка и селена (в 3,3 и 3,4 раза соответственно), для висмута и меди рост незначительный (в 1,2 раза для обоих элементов). Дальнейшее увеличение содержания спиртов при анализе растворов с мышьяком и селеном приводит к небольшому увеличению коэффициента k по сравнению с добавкой 2 % об. (для мышьяка данный рост составил 1,06 раза, для селена — 1,08 раза), а для висмута и меди рост содержания спирта более 2 % об. приводит к снижению коэффициентов усиления. Добавление высоких содержаний спирта также нежелательно из-за отложений углерода в виде сажи на конусах и других частях масс-спектрометра, поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация спиртовой добавки 2 % об.

Таблица 2. Изотопы определяемых элементов и основные мешающие ионы

Table 2. Isotopes of the elements to be determined and the main interfering ions

Изотоп определяемого элемента	Распространенность изотопа, %	Мешающий ион	Распространенность мешающего иона, %
³¹ P	100	¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	3,45
⁵⁵ Mn	100	—	—
⁶⁵ Cu	30,83	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺	5,49
⁶⁶ Zn	27,9	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺	5,39
		⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺	4,33
⁷¹ Ga	39,9	—	—
⁷⁵ As	100	⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	99,76
⁸² Se	9,2	⁵⁰ Cr ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	4,32
¹⁰⁶ Cd	1,25	—	—
¹⁰⁷ Ag	51,8	—	—
¹¹⁸ Sn	24,2	—	—
¹²¹ Sb	57,3	—	—
¹³⁰ Te	33,9	—	—
²⁰⁵ Tl	70,5	—	—
²⁰⁸ Pb	52,4	—	—
²⁰⁹ Bi	100	—	—

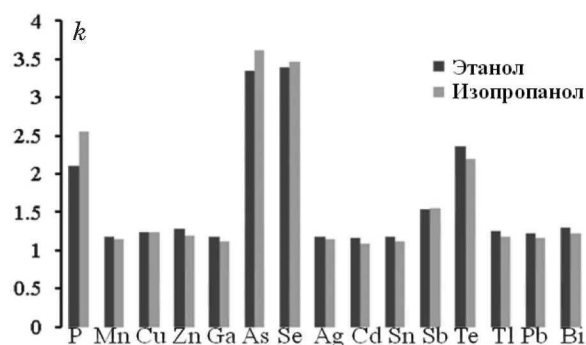


Рис. 2. Коэффициенты усиления, полученные для различных элементов при добавлении 2 % об. спиртов

Fig. 2. Enhancement factors obtained for various elements with an alcohol additive of 2 vol. %

Наибольшие коэффициенты усиления (более 2) были получены для P, As, Se и Te (рис. 2), однако данный эффект в случае фосфора связан прежде всего со спектральными наложениями при $m/z = 31$ сигналов различных полиатомных ионов, производных от спиртов ($^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ и др.). Больших различий коэффициентов усиления при добавлении этанола и изопропанола выявлено не было, поэтому в дальнейшей работе использовали только этиловый спирт как более гидрофильный за счет меньшей углеводородной части молекулы (изопропиловый спирт также плохо отмывается от стенок пластиковой посуды, что усложняет работу с ним).

Далее изучили влияние добавок спирта на интенсивность аналитических сигналов элементов в водных растворах легирующих компонентов никелевых сплавов в концентрациях, соответствующих примерным содержаниям данных элементов в анализируемом материале: Ti — 10 мг/л (соответствует 2 % в сплаве), Co — 50 мг/л (10 %), Cr — 100 мг/л (20 %) (рис. 3). Для определения использовали изотопы ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , на сигналы которых накладываются сигналы соответствующих по массе оксидных полиатомных ионов ($^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ на ^{65}Cu , $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ на ^{66}Zn , $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ на ^{75}As , $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ на ^{82}Se).

Из рис. 3 видно, что только для селена (^{82}Se) наблюдается значимое снижение интенсивностей сигналов титана и хрома. Таким образом, присутствие спирта подавляет образование мешающих ионов $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, сигналы от которых накладываются на сигнал от ^{82}Se , что можно использовать при определении примеси селена в сплавах, легированных хромом и титаном. Для остальных (Cu, Zn, As) определяемых элементов вышеописанного эффекта не наблюдается.

Определение примесей в образце сплава типа Inconel 625. На следующем этапе работы был проведен анализ экспериментального образ-

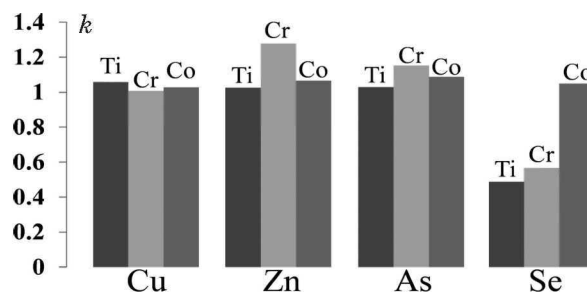


Рис. 3. Коэффициенты усиления сигналов мешающих ионов при значениях m/z , соответствующих аналитическим сигналам ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , полученные при анализе водных растворов легирующих компонентов никелевых сплавов (Ti, Cr, Co) с добавкой 2 % об. этилового спирта

Fig. 3. Enhancement factors of the signals of interfering ion at m/z values corresponding to ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , and ^{82}Se analytical signals obtained in analysis of aqueous solutions of alloying components of nickel alloys (Ti, Cr, Co) with the addition of 2 vol. % ethyl alcohol

ца сплава типа Inconel 625 (легирован хромом более 20 % масс., титаном — более 2 % масс. и кобальтом — более 10 % масс.) в стандартном режиме подавления спектральных интерференций и дополнительных добавок в анализируемые растворы и в присутствии добавок 2 % об. этилового спирта, а также с применением других способов подавления спектральных интерференций: режим работы KED [5], математическая коррекция для определения фосфора [12], применение корректирующих добавок легирующих компонентов для определения меди, цинка, мышьяка и селена [13]. Данный образец также был проанализирован методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР) (табл. 3).

При математической коррекции измеренный сигнал изотопа мешающего элемента, свободный от наложений, вычитают из общего значения сигнала с учетом распространенностей изотопов для конкретного элемента [12].

Корректирующие добавки представляли собой отдельные водные растворы легирующих элементов (при анализе данного сплава использовали растворы Ti, Co и Cr) в концентрациях, соответствующих содержаниям данных компонентов в анализируемом сплаве, при этом кислотный состав (как и наличие внутреннего стандарта) этих образцов был идентичен всем остальным пробам. Далее результаты, полученные при анализе данных растворов, вычитали (пропорционально содержанию легирующих элементов) из результатов анализа основных проб [13].

Из табл. 3 следует, что результат определения фосфора, полученный для образца со спиртовой добавкой, значимо выше всех остальных, что подтверждает наличие спектральных наложений на сигнал фосфора сигналов различных поли-

атомных ионов, производных от этилового спирта. В доверительный интервал результата метода МСТР попадает только значение, полученное методом ИСП-МС с применением метода математической коррекции. Для меди точный результат достигается уже в стандартном режиме, поскольку ее содержание в сплаве относительно велико (более 200 мкг/г) и мешающее влияние легирующих компонентов сплава при данных концентрациях Cu незначительно. Применение корректирующих добавок легирующих элементов (Ti и Cr для определения цинка, Co для определения мышьяка) позволило получить точные результаты определения цинка и мышьяка, при этом спиртовые добавки никак не повлияли на точность результатов анализа по сравнению со стандартным режимом.

Наилучший эффект спиртовые добавки оказывают на определение селена: полученный результат 0,8 мкг/г (в стандартном режиме получено 6 мкг/г, что не удовлетворяет условию точности) был ниже предельного значения, установленного разработчиком сплава (не более 2 мкг/г). При анализе совместно с корректирующей добавкой хрома было получено 0,6 мкг/г, что совпадает с результатом метода МСТР. При применении же только корректирующей добавки (без добавок спирта) результат по селену составил 4 мкг/г, что

не удовлетворяет условию точности и выше установленного предельного значения.

Режим измерения с использованием реакционно-столкновительной ячейки (KED) применяли для определения P, Cu, Zn, As и Se. При этом точный результат был получен только для меди (что достигается и в стандартном режиме), результаты определения мышьяка и селена значительно выше (более чем в два раза) по сравнению с полученными в стандартном режиме, что может быть связано с наложением на сигналы ⁷⁵As и ⁸²Se сигналов молекулярных ионов ⁵⁸Ni¹⁶O¹H⁺ и ⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H¹H⁺, образующихся в реакционно-столкновительной ячейке, содержащей водород.

Для всех остальных элементов точные результаты анализа получены как в стандартном режиме измерения, так и с применением спиртовой добавки. Таким образом, для точного определения менее 2 мкг/г селена в никелевом сплаве, легированном хромом, необходимо использовать добавку этилового спирта (2 % об.).

Далее были рассчитаны пределы обнаружения (как утроенное стандартное отклонение сигнала для контрольных проб — водных растворов, содержащих только внутренний стандарт и кислоты в тех же концентрациях, что и пробы со сплавом) мышьяка, селена и теллура с добавкой 2 % об. этанола и без нее, поскольку для этих элементов было получено существенное увеличение

Таблица 3. Результаты определения P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag (мкг/г) в сплаве типа Inconel 625 с использованием различных способов подавления спектральных интерференций (*n* = 4; *P* = 0,95)

Table 3. Results of P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag (μg/g) determination in an Inconel 625 alloy using various methods of suppressing spectral interference: alcohol additions, KED operation mode, mathematical correction, corrective additions of alloying components (*n* = 4; *P* = 0.95)

Определяемый элемент	Стандартный режим	Добавка спирта	Математическая коррекция	Корректирующие добавки	Режим измерения KED	МСТР
P	13 ± 2	21 ± 3	8 ± 2	—	14 ± 4	9 ± 2
Mn	420 ± 20	410 ± 20	—	—	—	400 ± 10
Cu	220 ± 10	210 ± 20	—	210 ± 20	220 ± 30	210 ± 10
Zn	9 ± 2	8 ± 2	—	3 ± 1	10 ± 4	2 ± 1
Ga	20 ± 6	19 ± 6	—	—	—	14 ± 3
As	15 ± 3	11 ± 3	—	4 ± 1	34 ± 6	3 ± 1
Se	6 ± 2	0,8 ± 0,3	—	4 ± 2 0,6 ± 0,3*	13 ± 5	0,6 ± 0,3
Cd	3 ± 1	4 ± 1	—	—	—	4 ± 1
Ag	<0,1	<0,1	—	—	—	0,04
Sn	3 ± 1	4 ± 1	—	—	—	4 ± 1
Sb	2 ± 1	2 ± 1	—	—	—	2,0 ± 0,8
Te	1,0 ± 0,5	0,8 ± 0,4	—	—	—	1,0 ± 0,4
Tl	<0,1	<0,1	—	—	—	0,02
Pb	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	—	—	—	0,5 ± 0,2
Bi	<0,1	<0,1	—	—	—	0,03

* Результат получен с добавкой 2 % об. этилового спирта и с применением корректирующих добавок.

аналитических сигналов в присутствии добавок (табл. 4).

Как видно из табл. 4, добавка 2 % об. этилового спирта значительно снижает пределы обнаружения мышьяка (в 3,8 раза), селена (в 5,6 раза) и теллура (в 5,2 раза). Однако для мышьяка данный эффект оказался недостаточен для получения точных результатов при анализе сплава, легированного кобальтом (точный результат был получен только при использовании корректирующей добавки кобальта). Точный результат определения селена был получен благодаря как снижению предела обнаружения, так и уменьшению мешающего влияния легирующих компонентов.

Заключение

В ходе эксперимента установлено, что добавление спиртов (этилового и изопропилового) в анализируемые растворы при определении As, Se и Te методом ИСП-МС приводит к увеличению (коэффициент усиления более 2) аналитических сигналов этих элементов, что можно использовать для определения их низких содержаний.

При добавлении 2 % об. этилового спирта также подавляется образование мешающих полиатомных ионов $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, сигналы которых накладываются на сигнал ^{82}Se , что можно использовать при определении примеси селена в сплавах, легированных хромом и титаном.

При анализе никелевого сплава, легированного хромом (более 20 % масс.), для определения менее 2 мкг/г селена необходимо использовать добавку этилового спирта (2 % об.), а также корректирующую добавку хрома.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Таблица 4. Пределы обнаружения (мкг/кг) мышьяка, селена и теллура в присутствии добавки 2 % об. этилового спирта и без нее

Table 4. The detection limits (μg/kg) of arsenic, selenium and tellurium in the absence and presence of 2 vol. % ethyl alcohol additive

Элемент	Без добавки спирта, $c_{\min}$	С добавкой спирта, $c'_{\min}$	$c_{\min}/c'_{\min}$
As	0,0076	0,0020	3,8
Se	0,041	0,0073	5,6
Te	0,084	0,016	5,2

Примечание. Значения пределов определения пересчитаны на концентрацию элемента в исходном образце сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Бондаренко Ю. А., Ечин А. Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым градиентом температуры / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 24 – 38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38
2. Дворецков Р. М., Петров П. С., Орлов Г. В. и др. Стандартные образцы новых марок жаропрочных никелевых сплавов и их применение для спектрального анализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 11. С. 15 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22
3. Дворецков Р. М., Славин А. В., Тихонов М. М., Куко И. С. Контроль химического состава жаропрочных никелевых сплавов в процессе производства изделий из них по аддитивным технологиям / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 4. С. 71 – 80. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-71-80
4. Пупышев А. А., Эпова Е. Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 335 – 369.
5. Лейкин А. Ю., Карандашев В. К., Лисовский С. В., Волков И. А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. № 5. С. 6 – 9.
6. Allain P., Jaunault L., Mauras Y. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 1497 – 1498. DOI: 10.1021/AC00014A028
7. Larsen E., Sturup S. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application of arsenic speciation / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 1099 – 1105. DOI: 10.1039/JA9940901099
8. Guo W., Hu S., Li X., et al. Use of ion-molecule reactions and methanol addition to improve arsenic determination in high chlorine food samples by DRC-ICP-MS / *Talanta*. 2011. Vol. 84. N 3. P. 887 – 894. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.026
9. Pettine M., Casentine B., Mastroianni D., Capri S. Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 599. P. 191 – 198. DOI: 10.1016/j.aca.2007.08.016
10. An J., Lee J., Lee G., et al. Combined use of collision cell technique and methanol addition for the analysis of arsenic in high-chloride-containing sample by ICP-MS / *Microchem. J.* 2015. Vol. 120. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.microc.2015.01.001
11. Nie X., Liang P. Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Cent. South Univ.* 2012. Vol. 19. P. 2416 – 2420. DOI: 10.1007/s11771-012-1290-0
12. Якимович П. В., Алексеев А. В., Мин П. Г. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС / *Труды ВИАМ*. 2014. № 10. С. 02. DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-10-1-1
13. Алексеев А. В., Якимович П. В. Определение меди, цинка, мышьяка и селена в сложнелегированных жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС / *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. № 5(23). С. 21 – 30.

REFERENCES

1. Kablov E. N., Bondarenko Yu. A., Echin A. B. Development of technology of cast superalloys directional solidification with variable controlled temperature gradient / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N S. P. 24 – 38 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38

2. **Dvoretzskov R. M., Petrov P. S., Orlov G. V., et al.** Reference materials of the new grades of nickel superalloys and their use in spectral analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 11. P 15 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22
3. **Dvoretzskov R. M., Slavin A. V., Tikhonov M. M., Kuko I. S.** Control of the chemical composition of heat-resistant nickel alloys upon manufacturing products from these alloys using additive technologies / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 4. P 71 – 80 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-71-80
4. **Pupyshev A. A., Epova E. N.** Spectral noise of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma / *Anal. Kontrol'.* 2001. Vol. 5. N 4. P. 335 – 369 [in Russian].
5. **Leykin A. Yu., Karandashev V. K., Lisovskii S. V., Volkov I. A.** The application of collision/reaction cell for detection of impurity elements in rare earth metals by ICP-MS analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 5. P. 6 – 9 [in Russian].
6. **Allain P., Jaunault L., Mauras Y.** Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 1497 – 1498. DOI: 10.1021/AC00014A028
7. **Larsen E., Sturup S.** Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application of arsenic speciation / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 1099 – 1105. DOI: 10.1039/JA9940901099
8. **Guo W., Hu S., Li X., et al.** Use of ion-molecule reactions and methanol addition to improve arsenic determination in high chlorine food samples by DRC-ICP-MS / *Talanta.* 2011. Vol. 84. N 3. P. 887 – 894. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.026
9. **Pettine M., Casentine B., Mastroianni D., Capri S.** Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 599. P. 191 – 198. DOI: 10.1016/j.aca.2007.08.016
10. **An J., Lee J., Lee G., et al.** Combined use of collision cell technique and methanol addition for the analysis of arsenic in high-chloride-containing sample by ICP-MS / *Microchem. J.* 2015. Vol. 120. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.microc.2015.01.001
11. **Nie X., Liang Y.** Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Cent. South Univ.* 2012. Vol. 19. P. 2416 – 2420. DOI: 10.1007/s11771-012-1290-0
12. **Yakimovich P. V., Alekseev A. V., Min P. G.** Determination of low phosphorus content in high-temperature nickel alloys by ICP-MS / *Tr. VIAM.* 2014. N 10. P. 02 [in Russian]. DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-10-1-1
13. **Alekseev A. V., Yakimovich P. V.** Determination of copper, zinc, arsenic and selenium in complex alloyed high-temperature nickel alloys using ICP-MS / *Nov. Materialoved. Nauka Tekhn.* 2016. N 5 (23). P. 21 – 30 [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-31-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПЕРЕХОДА В ЖАРОПРОЧНОМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ ВЖ171 СИСТЕМЫ Ni – Co – Cr

© Денис Олегович Фролов^{1*}, Даниил Михайлович Левин¹,
Сергей Сергеевич Манохин², Юрий Романович Колобов²

¹ Тульский государственный университет, Россия, 300012, г. Тула, просп. Ленина, д. 92; *e-mail: fdolegovich@yandex.ru

² Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. Академика Семёнова, д. 1.

*Статья поступила 24 октября 2022 г. Поступила после доработки 2 ноября 2022 г.
Принята к публикации 12 декабря 2022 г.*

Жаропрочные материалы, используемые, например, в деталях авиационной техники, подвергаются воздействию высоких температур и нагреваются под влиянием переменных внешних сил. В какой-то момент времени материал, сначала испытывавший малую деформацию, перестает быть просто упругим и переходит в вязкоупругое состояние. В нем развивается микротекущность, впоследствии приводящая к ползучести. В работе представлены результаты исследования микротекущести в жаропрочном поликристаллическом сплаве ВЖ171 системы Ni – Co – Cr. Высокотемпературный фон внутреннего трения исследовали методом механической спектроскопии. Установлено, что переход сплава из упругого в вязкоупругое состояние протекает в две стадии и сопровождается микротекущностью в результате движения дислокаций. Определены первая и вторая энергии активации высокотемпературного фона внутреннего трения для исследуемого состояния материала. Приведена формула для расчета температуры перехода. Полученные результаты могут быть использованы при исследовании состояний жаропрочных, высокотемпературных и структурированных материалов, а также аморфных металлов и сплавов.

Ключевые слова: жаропрочный сплав; энергия активации; внутреннее трение; высокотемпературный фон; дефекты структуры; гомологическая температура; микротекущность.

STUDY OF VISCOELASTIC TRANSITION IN HEAT-RESISTANT POLYCRYSTALLINE ALLOY VZh171 OF THE Ni – Co – Cr SYSTEM

© Denis O. Frolov^{1*}, Daniil M. Levin¹, Sergey S. Manokhin², Yuri R. Kolobov²

¹ Tula State University, 92, prosp. Lenina, Tula, 300012, Russia; * e-mail: fdolegovich@yandex.ru

² Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1, prosp. Akademika Semёnova, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia.

Received October 24, 2022. Revised November 2, 2022. Accepted December 12, 2022.

Heat-resistant materials used, for example, in aircraft parts, are exposed to high temperatures and are heated under the impact of variable external forces. At a certain point in time, the material that first experienced a small deformation ceases to be simply elastic and graduates into a viscoelastic state. Microyield thus developed in the material, subsequently leads to the creep. We present the results of studying the microyield in a heat-resistant polycrystalline alloy VZh171 of the Ni – Co – Cr system. A high-temperature background of the internal friction was studied by mechanical spectroscopy. It is shown that the transition of the alloy from an elastic to a viscoelastic state proceeds in two stages and is accompanied by microyield resulted from the dislocation movement. The first and second activation energies of the high-temperature

internal friction background are determined for the state of the material under consideration. An expression for calculating the transition temperature is derived. The results obtained can be used in the study of the states of heat-resistant, high-temperature and structured materials, as well as amorphous metals and alloys.

Keywords: heat-resistant alloy; superalloy; activation energy; internal friction; high-temperature background; structural defects; homologous temperature; microyield.

Введение

Поликристаллические материалы при нагревании и последующем деформировании под влиянием внешних сил, меняющихся с частотой ω , начиная с $\omega \sim 1/\tau$ (τ — максвелловское время релаксации напряжений), демонстрируют свойства, похожие на поведение аморфных тел — проявляют одновременно свойства вязкой жидкости и упругого твердого тела [1–3]. Так, жаропрочные сплавы (ЖС) на основе Ni, применяемые в авиационной и ракетно-космической технике, в процессе испытаний и эксплуатации подвергаются воздействию высоких температур $T = (0,65 - 0,85)T_m$ (T_m — температура плавления), в результате чего разогреваются и переходят из упругого в вязкоупругое состояние. При этом механические характеристики ЖС меняются, наблюдается отклонение от линейно-упругого поведения твердого тела. Как следствие, при контакте с горячими теплоносителями (газовыми потоками, химически реагирующими средами и др.) в материале под действием внешнего нагружения развиваются нелинейные упругие свойства, а в дальнейшем — микропластическая деформация и микротекучесть [4–7].

Современные поликристаллические жаропрочные материалы — многокомпонентные сплавы, свойства которых определяются химическим, фазовым составом и микроструктурой. Если при производстве деформируемых ЖС и изделий из них пластическая деформация может быть технологически оправдана (например, для придания требуемых свойств или формы), то при работе элементов конструкций, выполненных из жаропрочного материала, пластическая деформация и тем более ползучесть с ростом температуры недопустимы. Поэтому уровень рабочих напряжений $\sigma_{\text{эф}}$, как правило, не превосходит предела текучести материала. Однако даже при сравнительно низких значениях напряжений (ниже предела текучести $\sigma_{0,2}$) и малых частотах колебаний $\omega \ll 2\pi c_{\text{ел}}/d = 10^3 \text{ с}^{-1}$ ($c_{\text{ел}}$ — скорость упругой волны, d — характерный размер) в материале могут проявляться неупругость и возникать релаксационные явления [8, 9].

Выявление зависимости между жаропрочностью и уровнем фона внутреннего трения (ВТ) в материале во многом определило направленность исследований последнего как явления, обу-

словленного кинетическими процессами, в частности, движением дислокаций и диффузией вакансионных дефектов. Кроме того, данные о ВТ стали важным источником информации о структуре и свойствах металлов и позволили прогнозировать их поведение при высоких температурах [10].

Таким образом, изучение вязкоупругих свойств ЖС может проводиться не только прямыми методами, но и дополняться исследованием нелинейности упругих свойств материала, а также ВТ как процесса необратимого рассеяния энергии внутри тела, включая зернограничное проскальзывание, в широком диапазоне температур [7, 11].

Отметим, что упруго деформированные моно- и поликристаллы находятся в метастабильном состоянии. Нелинейный характер полей напряжений может приводить к появлению микропластичности и микротекучести, что связано со слабой асимметрией поля напряжений [12].

Поликристаллические сплавы на основе Ni – Cr – (X) (X — легирующие добавки) — материалы, обладающие достаточно высоким сопротивлением пластической деформации в условиях теплового контакта с горячими средами. Повышение рабочих характеристик сплавов достигается как за счет изменения химического состава и легирования, так и применения новых технологий синтеза и упрочнения [13, 14].

Цель работы — исследование явления микротекучести в ЖС ВЖ171 на основе системы Ni – Co – Cr.

Материалы, методика, оборудование

С ростом температуры изменения физико-механических свойств металлов и сплавов проявляются в фоне ВТ, что связано с непрерывным возрастанием ВТ в моно- и поликристаллических материалах со стороны зернограничного пика.

Вязкоупругие свойства твердого тела можно представить в виде реологической модели Максвелла [15, 16], представляющей собой комбинацию абсолютно упругого элемента с определяющим соотношением в виде закона Гука $\sigma_{\text{эф}} = 2\mu u_{\text{эф}}$ (μ — модуль сдвига, $u_{\text{эф}} = 0,5(\partial_{\beta} u_{\alpha} + \partial_{\alpha} u_{\beta})$ — тензор деформации) и вязкого элемента, описываемого тензором напряжений ньюто-

новского типа $\sigma'_{\alpha\beta} = 2\eta v_{\alpha\beta}$ (η — первая вязкость, $v_{\alpha\beta} = \dot{u}_{\alpha\beta}$ — тензор скорости деформации) [2].

Для чисто сдвиговых деформаций и частот $\omega \sim 1/\tau$ напряжения, согласно этим выражениям, должны быть одного порядка величины, т.е. $\eta u/l\tau \sim \mu u/l$ (l — характерный размер), тогда $\eta \sim \mu\tau$. Если вязкоупругость в основном определяется процессами релаксации напряжений, то в случае последовательного соединения упругого и вязкого элементов модель приводит к уравнениям движения [3]

$$\dot{\sigma}_{\alpha\beta} + \tau^{-1}\sigma_{\alpha\beta} = \mu(\partial_{\alpha}\dot{u}_{\beta} + \partial_{\beta}\dot{u}_{\alpha}). \quad (1)$$

В случае динамического нагружения периодически меняющиеся со временем напряжения и деформации могут быть представлены в комплексном виде с помощью множителей $e^{-i(\omega t + \varphi)}$ и $e^{-i\omega t}$. Для промежуточного случая ($\omega\tau \sim 1$) приходим к интерполяционному уравнению

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{2\mu e^{i\varphi}}{1 + i/\omega\tau} u_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

откуда в предельном случае для твердых тел можно получить выражение для тангенса угла потерь и, следовательно, ВТ:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \varphi = (\omega\tau)^{-1}. \quad (3)$$

Вязкоупругость материалов при повышенных температурах связана с действием термически активируемых процессов. Обозначим энергию активации этих процессов как U_0 . Тогда в соответствии с формулой Аррениуса время релаксации можно представить как

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right), \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана.

Подставив (4) в (3), получим выражение для температурной зависимости внутреннего трения (ТЗВТ):

$$Q_f^{-1} = \frac{B}{\omega} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right), \quad (5)$$

где $B = 1/\tau_0$ — предэкспоненциальный множитель.

Несмотря на простоту, реологическая модель Максвелла дает описание ТЗВТ, вполне соответствующее экспериментальным данным.

Заметим, что в более усложненных микроскопических и феноменологических моделях формирования высокотемпературного фона ВТ, помимо дислокационных, исследуются вакансионные, диффузионные и релаксационные механизмы [17, 18]. При этом температурные зависимости

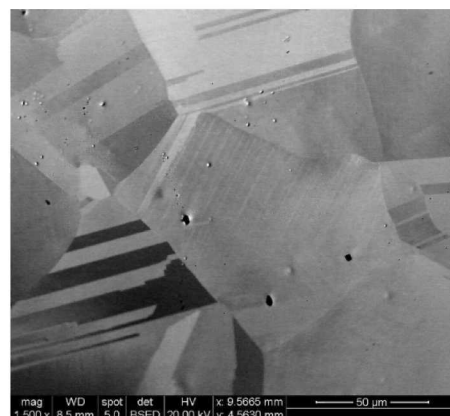


Рис. 1. Микроструктура сплава ВЖ171

Fig. 1. The microstructure of VZh171 alloy

$Q_f^{-1}(T)$ различаются только коэффициентами и малыми высших порядков, ответственными за механизмы и динамику движения дефектов структуры в теле зерна и по его границам.

В общем случае высокотемпературный фон ВТ может быть с высокой степенью точности представлен как функция $1/T$:

$$Q_f^{-1} \approx \frac{A}{T\omega^n} \exp\left(-\frac{U_f}{kT}\right), \quad (6)$$

где $U_f = nU_0$ — энергетический параметр; A — коэффициент, определяемый механизмом формирования неупругих свойств; n — показатель, равный для большинства сплавов 0,25.

Исследовали жаропрочный поликристаллический сплав ВЖ171 на основе Ni, содержащий 28–29 % масс. Со и 29–30 % масс. Сг. Сплав синтезируется классическим литейным способом, дополнительно может легироваться Ti, W и Mo. В состоянии поставки сплав был в форме листа толщиной 1,25–1,30 мм. Образцы вырезали при помощи электроэрозионной резки в виде стержней.

Микроструктуру изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG при ускоряющих напряжениях 20 и 30 кВ на глубине 100–200 мкм от поверхности.

На рис. 1 представлена микроструктура сплава в исходном состоянии. Видно, что микроструктура крупнозернистая (характерный размер кристаллитов — 85–90 мкм) с редкими выделениями интерметаллидных частиц (фазы Лавеса).

ВТ измеряли в области $\nu = 1–3$ Гц методами механической спектроскопии. Образец возбуждался до собственных частот колебаний (≈ 2 Гц). Естественным образом затухающие колебания образца исследовали в вакуумном релаксаторе

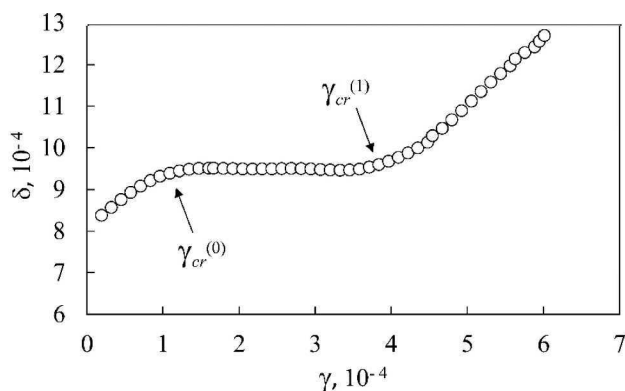


Рис. 2. Спектр АЗВТ исходного состояния сплава ВЖ171 ($t = 25^\circ\text{C}$; $\nu \approx 2,2$ Гц; $\gamma_{cr}^{(0)} = 1,1 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{cr}^{(1)} = 4,0 \cdot 10^{-4}$)

Fig. 2. ADIF spectrum of the initial state of VZh171 alloy ($t = 25^\circ\text{C}$; $\nu \approx 2,2$ Hz; $\gamma_{cr}^{(0)} = 1,1 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{cr}^{(1)} = 4,0 \cdot 10^{-4}$)

Головина – Архангельского с электромагнитной системой деформирования кручением и оптической полуавтоматической системой регистрации деформации.

В качестве характеристик неупругих свойств сплава применяли логарифмический декремент (δ) колебаний и величину ВТ $Q^{-1} = \delta/\pi$. Использовали метод свободных крутильных колебаний, в котором

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \frac{\Lambda_0}{\Lambda_N}, \quad (7)$$

где Λ_0 , Λ_N — амплитуды начального и N -го колебаний; N — число колебаний образца в заданном интервале.

Погрешность измерения ВТ составила $\Delta Q^{-1} \approx \pm 1 \cdot 10^{-5}$.

Сдвиговую деформацию для образца сечением $a \times b$ определяли из вариационных принципов механики твердого тела в приближении Гука ($a \times b \approx 1,01 \times 0,80$ мм) методом Канторовича [19]:

$$\gamma_{\max} \approx \frac{b}{l} \left\{ 1 - \cosh^{-1} \frac{a}{b} \sqrt{\frac{5}{2}} \right\} \varphi, \quad (8)$$

где l — рабочая длина образца (≈ 47 мм); φ — абсолютный угол закручивания, равный $\Lambda/2L$ (L — длина оптического пути (≈ 2580 мм), $\Lambda = (\Lambda_0 + \Lambda_N)/2$ — средняя амплитуда колебаний).

В результате определяли амплитудную зависимость $\delta(\gamma)$, ТЗВТ $Q^{-1}(T)$ и собственную частоту колебаний $\omega = 2\pi\nu$.

Обсуждение результатов

В широком смысле ВТ — «почти» обратимые и необратимые процессы, протекающие в материале при его деформации. Исследование ВТ как

совокупности диссипативных внутренних процессов или вязкости тела предполагает измерение амплитудной зависимости внутреннего трения (АЗВТ), которое включает определение амплитудно-независимой и зависимой областей колебаний.

На рис. 2 представлен спектр АЗВТ исходного состояния сплава ВЖ171. Прослеживаются три выраженные области: 1) небольшой подъем Наими в самом начале деформации, обусловленный ангармонизмом колебаний дислокаций, его можно определить как $0 < \gamma < \gamma_{cr}^{(0)}$; 2) горизонтальный участок (соответствует фону ВТ), характеризующий по краям критическими значениями амплитуды $\gamma_{cr}^{(0)} \leq \gamma < \gamma_{cr}^{(1)}$; 3) возрастающий (из-за отрыва дислокаций) участок в правой части спектра, соответствующий условию $\gamma \geq \gamma_{cr}^{(1)}$.

Заметим, что отрыву и последующему движению дислокаций предшествует широкий горизонтальный участок. Это и есть амплитудно-независимая область, в которой дислокации «сидят» на местах и колеблются.

Схожие АЗВТ наблюдались при прецизионных измерениях в сверхмелкозернистой меди и температурах до 400°C , а также на чистом бериллии [20 – 22].

Далее измерение ТЗВТ проводили при амплитудах, не превосходящих $(0,7 - 0,8)\gamma_{cr}^{(1)}$, т.е. в амплитудно-независимой области.

Как известно, явление микротекучести носит локальный характер и может проявляться в микрорегионах (в качестве таких областей могут выступать зерна) по всему объему образца вследствие неоднородной деформации материала [23]. Микротекучесть начинается с возникновения дефектов упаковки, отрыва и движения дислокаций в отдельных зернах. Дислокации способны двигаться и выходить на поверхность зерна. Для металлических материалов окончание микротекучести фиксируется началом неомогенной деформации Людерса – Чернова [24]. Поэтому активационные параметры сплава ВЖ171 определяли до стадии Людерса – Чернова.

ВТ исследовали в зависимости от температуры нагревания на подготовленном образце. Кривая 2 (см. рис. 3, а) показывает изменение величины ВТ, кривая 1 соответствует падению частоты колебаний. Маркеры кривой 2 отображают внутренние изменения, протекающие в материале с ростом T .

В интервале 300 – 550 К фон ВТ растет линейно (см. рис. 3). Это говорит об упругом поведении материала со свободной энергией $F = F_0 + \sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}/2$. При 610 К становится заметно возмущение P , связанное с переориентацией пар атомов внедрения (С, О) в гранецентрированной кубической кристаллической решетке сплава. При дальнейшем увеличении температуры ВТ

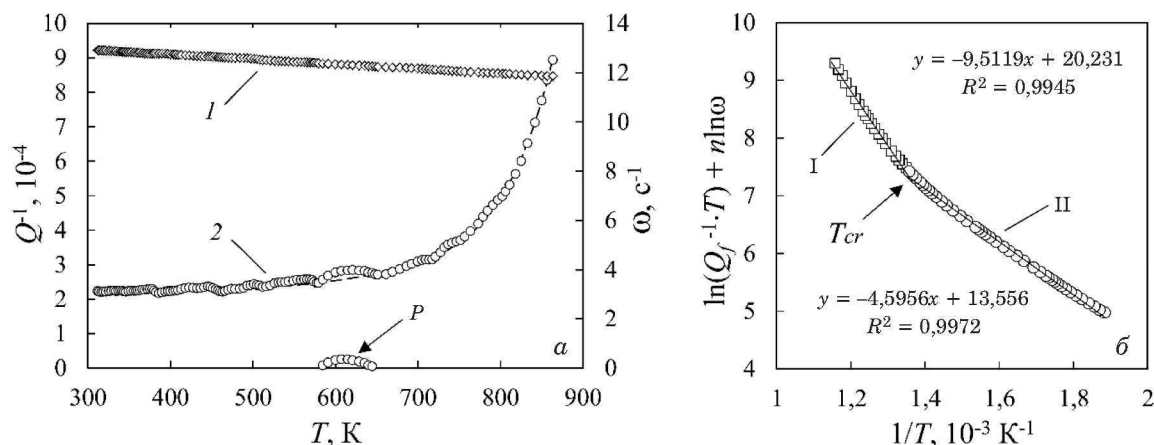


Рис. 3. Спектр ТЗВТ ($\gamma = 1,5 \cdot 10^{-4}$, вакуум $\approx 10^{-2}$ мм рт.ст., скорость нагрева $\Delta T/\Delta t = 1,5$ °C/мин) (1 — частота колебаний, 2 — ВТ) (а); фон ВТ в полулогарифмических координатах (R^2 — коэффициент детерминации; I, II — прямые участки) (б)

Fig. 3. TDIF spectrum ($\gamma = 1,5 \times 10^{-4}$, vacuum $\approx 10^{-2}$ mm Hg, heating rate $\Delta T/\Delta t = 1,5$ °C/min) (1 — oscillation frequency, 2 — internal friction) (а), high temperature background of internal friction in semi-logarithmic coordinates (R^2 — coefficient of determination; I, II — straight-line segments) (б)

заметно возрастает. При этом после 650 К наблюдается нелинейность, что связано с действием механизмов вязкоупругой деформации. Можно заключить, что такой характер роста фона ВТ свидетельствует о высокотемпературной области [25]. В ней развивается гистерезисное (или микропластическое) ВТ по причине перемещения дефектов.

Экспериментальные значения фона ВТ включают:

$$Q_B^{-1}(T) = Q_{f0}^{-1} + Q_f^{-1}(T) + Q_0^{-1}, \quad (9)$$

где Q_{f0}^{-1} — начальный фон материала, определяемый его составом и микроструктурой, особенностью строения межзеренных границ (наличием пор, ступенек) и уровнем микронапряжений в поликристаллической структуре; $Q_f^{-1}(T)$ — фон ВТ непосредственно материала, характеризующий формулой (6); Q_0^{-1} — инструментальная составляющая, слабо зависящая от температуры и связанная с диссипацией энергии механических колебаний в подвижных элементах установки Головина – Архангельского.

Используя полученные данные (см. рис. 3), определили сумму инструментальной составляющей и начального фона ВТ ($Q_{f0}^{-1} + Q_0^{-1} = 2,22 \cdot 10^{-4}$).

При обработке спектра ТЗВТ расчетный фон Q_B^{-1} лучше определять в виде полиномиального разложения по малому параметру $\varepsilon = 1/T$ после выборки значений (исключая максимумы или возмущения ВТ на кривой), оставляя точки, характеризующие фон материала (возмущение P

выделено из общей температурной зависимости (см. рис. 3, а)):

$$Q_B^{-1} = a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3 + \dots, \text{ где } \varepsilon \ll 1. \quad (10)$$

Высокотемпературная ветвь фона ВТ в таком случае может быть представлена в новых координатах $\ln(Q_f^{-1}T\omega^n) - 1/T$:

$$\ln(Q_f^{-1}T\omega^n) = \ln A - U_f/kT. \quad (11)$$

После переноса облака точек на новую координатную плоскость (см. рис. 3, б) получаем, что кривая в полулогарифмических координатах имеет «перелом». Видно, что точки на участках I и II хорошо укладываются на прямых.

В первом случае (высокотемпературная область) для точек легко вычислить уравнение линии тренда в форме $y = ax + b$, где $b = \ln A$, и найти, используя (11), энергию активации $U_f^{(I)} = 0,82$ эВ высокотемпературного фона ВТ, учитывая, что значение углового коэффициента составляет $a = U_f 10^{-3}/k \approx 9,51$. Задавая, как наиболее характерное, $n = 0,25$, находим энергию активации процесса, ответственного за формирование вязкоупругих свойств вещества в области повышенных температур, $U_0^{(I)} = 3,28$ эВ.

Для участка II (переходная область, предшествующая высокотемпературному фону ВТ) предположили, что прямая может описываться уравнением по форме, совпадающей с (6). Однако коэффициенты A и U_f будут отличаться.

В точке «перелома» T_{cr} (на пересечении прямых отрезков) получаем границу области высокотемпературного фона, которая формируется в результате явления микротекучести в металлических сплавах. Материал становится не

только вязким, в нем проявляется микропластичность, обусловленная потоком дислокаций. Без нарушения сплошности (за счет диффузионных процессов) и при условии $U_f^{(I)} > U_f^{(II)}$ имеем

$$\ln A_I - \frac{U_f^{(I)}}{kT} = \ln A_{II} - \frac{U_f^{(II)}}{kT},$$

$$T_{cr} \approx \frac{U_f^{(I)} - U_f^{(II)}}{k \ln \frac{A_I}{A_{II}}} \approx 729 \text{ К.} \quad (12)$$

Вторая энергия активации фона составила $U_f^{(II)} = 0,4$ эВ. Соответственно, $U_0^{(II)} = 1,6$ эВ. Изменение частоты в окрестности T_{cr} мало ($(\omega_I/\omega_{II})^{0,25} \approx 1$) и потому может быть опущено.

Такое различие активационных параметров может свидетельствовать о смене механизма в точке T_{cr} . Другими словами, если в области предшествующей температуре микротекучести все внутреннее движение, скорее всего, связано с миграцией вакансий и вакансиоподобных дефектов [26], а непосредственно при T_{cr} может происходить движение дислокаций, то, начиная с T_{cr} и выше, из-за меняющейся вязкости материала и его нелинейных свойств происходит частичное зернограничное скольжение. Наблюдаемое явление в силу своей локализации в объеме образца, похоже, приводит к движению не всех зерен [27]. Поэтому «перелом» прямых при $1/T_{cr} = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ не слишком резкий.

Имеющиеся данные позволяют предложить гомологический критерий Γ , определяющий начало перехода материала в вязкоупругое состояние (подобное аморфному). При температуре T_{cr} материал начинает медленно «течь» как жидкость. В этом случае для ЖС ($0 < \Gamma < 1$) имеем

$$\Gamma \approx \frac{|U_f^{(I)} - U_f^{(II)}|}{k \ln \frac{A_I}{A_{II}}} T_m^{-1}, \quad (13)$$

где T_m — температура плавления, которая, по всей видимости, должна определяться опытным путем.

В некоторых случаях температура плавления может быть принята равной T_m основного элемента. В частности, для сплава ВЖ171 ($T_m^{\text{Ni}} = 1726 \text{ К}$) гомологическая температура микротекучести $\Gamma = 0,422$. Для металлов следует пользоваться обобщенными формулами Линдемана и Магомедова в качестве оценки [28].

С ростом температуры диссипация энергии усиливается, так как в теле происходят необратимые процессы в результате внутреннего движения структурных единиц. Из-за теплового рас-

ширения зерен ВТ на границах последних при межзеренном проскальзывании возрастает.

Результаты исследования показали, что деформация материала при повышенных температурах (особенно в окрестности T_{cr}) происходит с конечной скоростью. Поскольку твердое тело в каждый момент времени не находится в состоянии равновесия, в нем протекают процессы, стремящиеся вернуть его в равновесное состояние с наименьшей свободной (упругой) энергией. Возникновение таких внутренних процессов (движение вакансий, появление частичных дислокаций, расщепление и переползание дислокаций через барьеры или границы зерен) приводит к необратимости движения в результате деформации, фиксируемой в рассеянии механической энергии колебаний образца. Развитию процессов может способствовать нелинейный характер свободной упругой энергии материала, описываемый модулями Ландау [2, 23].

Заключение

Таким образом, выявлено, что характеристики жаропрочного материала на основе системы Ni – Co – Cr (в частности, сопротивление ползучести) формируются в области, предшествующей рабочим температурам эксплуатации, а именно в окрестности T_{cr} . Вероятно, температура начала процесса ползучести коррелирует с температурой микротекучести. Предложен критерий по определению температуры перехода сплава ВЖ171 из упругого в вязкоупругое состояние. Если ранее температуру микротекучести определяли исключительно графическим методом [26, 29], то с использованием выведенного критерия процедуру можно упростить и проводить аналитически. Установлено также, что энергия активации $U_0^{(I)}$ процессов, ответственных за формирование вязкоупругих свойств, согласуется с энергией активации самодиффузии в никеле ($U_{\text{Ni}} = 2,92$ эВ) [30 – 32]. Видимо, в окрестности T_{cr} при деформации сплава дислокации начинают «медленно» переползать из одного положения в другое за счет диффузионного притока и отвода от них вакансий (дислокации Шокли).

Приведенный способ обработки результатов может быть использован в качестве основы экспресс-метода диагностики жаропрочных свойств материалов [33]. Вместе с тем область применимости критерия может выходить за рамки высокотемпературных материалов (данным способом можно определять, например, температуру стеклования в аморфных металлических стеклах).

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Г. В. Марковой за полезную дискуссию.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тульской области в рамках научного проекта 121112200058-9 (грант в сфере науки и техники ДС/260), РФФИ (грант 18-02-00760(А)) и госзадания (АААА-А19-119022690098-3).

ЛИТЕРАТУРА

- Fang D., Li W., Cheng T., et al. Review on mechanics of ultra-high-temperature materials / *Acta Mech. Sin.* 2021. N 37(9). P 1347 – 1370. DOI: 10.1007/s10409-021-01146-3
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. — М.: Наука, 1987. — 248 с.
- Marchenko V. I., Misbah Ch. Model of plasticity of amorphous materials / *Phys. Rev. E.* 2011. Vol. 84. Issue 2. P 021502(1 – 7). DOI: 10.1103/PhysRevE.84.021502
- Reed R. C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. — Cambridge: University Press, 2006. — 372 p.
- Головин С., Пушкар А., Левин Д. Упругие и демпфирующие свойства конструкционных металлических материалов. — М.: Металлургия, 1987. — 190 с.
- Zhou Y., Chen X., Qin S. A strain-compensated constitutive model for describing the hot compressive deformation behaviors of an aged Inconel 718 superalloy / *High Temp. Mater. Proc.* 2019. Vol. 38. P 436 – 443. DOI: 10.1515/htmp-2018-0108
- Колобов Ю. Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. — Новосибирск: Наука, 1998. — 184 с.
- Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. — М.: Атомиздат, 1975. — 472 с.
- Постников В. С., Баушис Я. П. Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. — Каунас: Каунасский политехнический институт, 1974. — 364 с.
- Шаповал Б. И., Аржавитин В. М. Механизмы высокотемпературного фона внутреннего трения металлов. — М.: ЦНИИАтомИнформ, 1988. — 49 с.
- Castillo M., No M., Jimenez J., et al. High temperature internal friction in a Ti-46Al-1Mo-0.2Si intermetallic, comparison with creep behavior / *Acta Materialia*. 2016. Vol. 103. P 46 – 56. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.09.052
- Usategui L., Klein T., No M., et al. High-temperature phenomena in an advanced intermetallic nano-lamellar γ -TiAl-based alloy. Part I: Internal friction and atomic relaxation processes / *Acta Materialia*. 2020. Vol. 200. P 442 – 454. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.09.025
- Божко С. А., Колобов Ю. Р., Манохин С. С. и др. Исследование влияния термомеханических обработок на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплава ВЖ171 / *Известия вузов. Физика*. 2019. Т. 62. № 12. С. 134 – 140. DOI: 10.17223/00213411/62/12/134
- Левин Д. М., Фролов Д. О., Манохин С. С. Активационные характеристики вязкоупругих свойств жаропрочного сплава на основе системы Ni – Co – Cr, упрочненного объемным азотированием / *Известия вузов. Физика*. 2022. Т. 65. № 7. С. 85 – 94. DOI: 10.17223/00213411/65/7/85
- Weller M., Hirscher M., Schweizer E., Kronmüller H. High temperature internal friction in NiAl single crystals / *J. Phys. IV Proc. EDP Sci.* 1996. Vol. 06 (C8). P 231 – 234. DOI: 10.1051/jp4:1996849
- Blanter M., Golovin I., Neuhauser H., Sinning H.-R. Internal Friction in Metallic Materials. — New York: Springer, 2007. — 539 p.
- Schoeck G., Bisogni E., Shyne J. The activation energy of high temperature internal friction / *Acta Metallurgica*. 1964. Vol. 12. Issue 12. P 1466 – 1468. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90141-5
- Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. — М.: Металлургия, 1974. — 352 с.
- Лурье А. И. Теория упругости. — М.: Наука, 1970. — 940 с.
- Харитонов А. В. К теории амплитудно-зависимого внутреннего трения кристаллических сред / *Акустический журнал*. 1965. Т. XI. Вып. 2. С. 226 – 232.
- Golovin I. S., Zadorozhnyy V. Yu., Andrianova T. S., Estrin Yu. Z. Relaxation and Hysteresis Internal Friction in Ultra Fine Grained Copper at Temperatures of up to 400 °C / *Bull. RAS. Physics*. 2011. Vol. 75. N 10. P 1290 – 1299.
- Блантер М. С., Головин И. С., Головин С. А., Ильин А. А. Механическая спектроскопия металлических материалов. — М.: МИА, 1994. — 256 с.
- Косевич А. М. Дислокации в теории упругости. — Киев: Наукова думка, 1978. — 220 с.
- Горбатенко В. В., Данилов В. И., Зуев Л. Б. Неустойчивость пластического течения: полосы Чернова – Людерса и эффект Портевена – Ле Шателье / *ЖТФ*. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 372 – 377. DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44241.1818
- David E., Jackson I. High-temperature internal friction and dynamic moduli in copper / *Mater. Sci. Eng.* 2018. A730. P 425 – 437. DOI: 10.1016/j.msea.2018.05.093
- Гриднев С. А., Калинин Ю. Е. О вакансионной природе высокотемпературного фона внутреннего трения в твердых телах / *ЖТФ*. 2022. Т. 92. № 2. С. 242 – 249. DOI: 10.21883/000000000000
- Матюнин В. М., Кудряков О. В., Варавка В. Н., Марченков А. Ю. Микромеханика малых деформаций в металлических сплавах при лазерном облучении / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 10. С. 66 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-66-72
- Магомедов М. Н. О критерии фазового перехода кристалл – жидкость / *ЖТФ*. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 93 – 100.
- Kulkov V. G., Syshchikov A. A. Contribution of Porous Grain Boundaries to the High-Temperature Background of Internal Friction / *Russ. Metallurgy*. 2020. P 277 – 281. DOI: 10.1134/S0036029520040175
- Беломытцев М. Ю. Исследование окалиностойкости жаропрочного никелевого сплава со структурой γ' -фазы / *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 1. С. 52 – 58. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-1-52-58
- Каблов Д. Е., Сидоров В. В., Пучков Ю. А. Особенности диффузионного поведения примесей и рафинирующих добавок в никеле и монокристаллических жаропрочных сплавах / *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 1(40). С. 24 – 31.
- Тарасов Д. П. Высокотемпературный фон внутреннего трения в нанокompозитах / *ЖТФ*. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 65 – 69.
- Дворецков Р. М., Славин А. В., Тихонов М. М., Куко И. С. Контроль химического состава жаропрочных никелевых сплавов в процессе производства изделий из них по аддитивным технологиям / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 4. С. 71 – 80. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-71-80

REFERENCES

- Fang D., Li W., Cheng T., et al. Review on mechanics of ultra-high-temperature materials / *Acta Mech. Sin.* 2021. N 37(9). P 1347 – 1370. DOI: 10.1007/s10409-021-01146-3
- Landau L. D., Lifshitz E. M. Theory of Elasticity. — Oxford: Pergamon press, 1970. — 165 p.
- Marchenko V. I., Misbah Ch. Model of plasticity of amorphous materials / *Phys. Rev. E.* 2011. Vol. 84. Issue 2. P 021502(1 – 7). DOI: 10.1103/PhysRevE.84.021502
- Reed R. C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. — Cambridge: University Press, 2006. — 372 p.
- Golovin S., Pushkar A., Levin D. Elastic and damping properties of structural metal materials. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 190 p. [in Russian].
- Zhou Y., Chen X., Qin S. A strain-compensated constitutive model for describing the hot compressive deformation behaviors of an aged Inconel 718 superalloy / *High Temp. Mater. Proc.* 2019. Vol. 38. P 436 – 443. DOI: 10.1515/htmp-2018-0108

7. **Kolobov Yu. R.** Diffusion-controlled processes at grain boundaries and plasticity of metallic polycrystals. — Novosibirsk: Nauka, 1998. — 184 p. [in Russian].
8. **Novick A. S., Berry B. S.** Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. — New York: Acad. Press, 1972. — 472 p.
9. **Postnikov V. S., Baushis Ya. P.** Mechanisms of relaxation phenomena in solids. — Kaunas: Kaunas Polytechnic Institute, 1974. — 364 p. [in Russian].
10. **Shapoval B. I., Arzhavitin V. M.** Mechanisms of high-temperature background of internal friction of metals. — Moscow: AtomInform, 1988. — 49 p. [in Russian].
11. **Castillo M., No M., Jimenez J., et al.** High temperature internal friction in a Ti-46Al-1Mo-0.2Si intermetallic, comparison with creep behavior / *Acta Materialia*. 2016. Vol. 103. P. 46 – 56. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.09.052
12. **Usategui L., Klein T., No M., et al.** High-temperature phenomena in an advanced intermetallic nano-lamellar γ -TiAl-based alloy. Part I: Internal friction and atomic relaxation processes / *Acta Materialia*. 2020. Vol. 200. P. 442 – 454. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.09.025
13. **Bozhko S. A., Kolobov Yu. R., Manokhin S. S., et al.** Investigation of the Influence of Thermomechanical Treatment on the Structural-Phase State and Mechanical Properties of a VZh171 Alloy / *Russ. Phys. J.* 2020. Vol. 62. P. 2306 – 2313. DOI: 10.1007/s11182-020-01981-0
14. **Levin D. M., Frolov D. O., Manokhin S. S.** Activation characteristics of viscoelastic properties of a heat-resistant alloy based on a Ni–Co–Cr system strengthened by volumetric nitriding / *Izv. Vuzov. Fiz.* 2022. Vol. 65. N 7. P. 85 – 94 [in Russian]. DOI: 10.17223/00213411/65/7/85
15. **Weller M., Hirscher M., Schweizer E., Kronmüller H.** High temperature internal friction in NiAl single crystals / *J. Phys. IV Proc. EDP Sci.* 1996. Vol. 06 (C8). P. 231 – 234. DOI: 10.1051/jp4:1996849
16. **Blanter M., Golovin I., Neuhauser H., Sinning H.-R.** Internal Friction in Metallic Materials. — New York: Springer, 2007. — 539 p.
17. **Schoeck G., Bisogni E., Shyne J.** The activation energy of high temperature internal friction / *Acta Metallurgica*. 1964. Vol. 12. Issue 12. P. 1466 – 1468. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90141-5
18. **Postnikov V. S.** Internal friction in metals. — Moscow: Metallurgiya, 1974. — 352 p. [in Russian].
19. **Lurie A. I.** Theory of elasticity. — Moscow: Nauka, 1970. — 940 p. [in Russian].
20. **Kharitonov A. V.** On the theory of amplitude-dependent internal friction of crystalline media / *Akust. Zh.* 1965. Vol. XI. Issue 2. P. 226 – 232 [in Russian].
21. **Golovin I. S., Zadorozhnyy V. Yu., Andrianova T. S., Estrin Yu. Z.** Relaxation and Hysteresis Internal Friction in Ultra Fine Grained Copper at Temperatures of up to 400 °C / *Bull. RAS. Physics*. 2011. Vol. 75. N 10. P. 1290 – 1299.
22. **Blunter M. S., Golovin I. S., Golovin S. A., Ilyin A. A.** Mechanical spectroscopy of metallic materials. — Moscow: MIA, 1994. — 256 p. [in Russian].
23. **Kosevich A. M.** Dislocations in the theory of elasticity. — Kiev: Naukova dumka, 1978. — 220 p. [in Russian].
24. **Gorbatenko V. V., Danilov V. I., Zuev L. B.** Instability of plastic flow: Chernov–Luders bands and the Portevin–Le Chatelier effect / *JTF*. 2017. Vol. 87. Issue 3. P. 372 – 377 [in Russian]. DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44241.1818
25. **David E., Jackson I.** High-temperature internal friction and dynamic moduli in copper / *Mater. Sci. Eng.* 2018. A730. P. 425 – 437. DOI: 10.1016/j.msea.2018.05.093
26. **Gridnev S. A., Kalinin Yu. E.** On the vacancy nature of the high-temperature background of internal friction in solids / *Techn. Phys.* 2022. Vol. 92. N 2. P. 196 – 202. DOI: 10.21883/TP.2022.02.52947.146-21
27. **Matyunin V. M., Kudryakov O. V., Varavka V. N., Marchenkov A. Yu.** Micromechanics of small deformations in metal alloys under laser irradiation / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2022. Vol. 88. N 10. P. 66 – 72 [in Russian].
28. **Magomedov M. N.** On the criteria of the crystal — liquid phase transition / *Zh. Teor. Fiz.* 2008. Vol. 78. Issue 8. P. 93 – 100 [in Russian].
29. **Kulkov V. G., Syshechikov A. A.** Contribution of Porous Grain Boundaries to the High-Temperature Background of Internal Friction / *Russ. Metallurgy*. 2020. P. 277 – 281. DOI: 10.1134/S0036029520040175
30. **Belomyttsev M. Yu.** Investigation of the scale resistance of a heat-resistant nickel alloy with the structure of the γ' -phase / *Izv. Vuzov. Cher. Met.* 2021. Vol. 64. N 1. P. 52 – 58 [in Russian]. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-1-52-58
31. **Kablov D. E., Sidorov V. V., Puchkov Yu. A.** Features of the diffusion behavior of impurities and refining additives in nickel and single-crystal heat-resistant alloys / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2016. N 1(40). P. 24 – 31 [in Russian].
32. **Tarasov D. P.** High-temperature background of internal friction in nanocomposites / *Zh. Teor. Fiz.* 2013. Vol. 83. Issue 2. P. 65 – 69 [in Russian].
33. **Dvoretzky R. M., Slavin A. V., Tikhonov M. M., Kuko I. S.** Control of the chemical composition of heat-resistant nickel alloys upon manufacturing products from these alloys using additive technologies / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 4. P. 71 – 80 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-39-44>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НИКЕЛИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕНЗИОМЕТРА К-100

© Розалия Кабировна Салахова*, Андрей Борисович Тихообразов,
Татьяна Борисовна Смирнова

Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов — Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (УНТЦ ВИАМ — НИЦ «Курчатовский институт»), Россия, 432010, г. Ульяновск, а/я 3104; *e-mail: lab2viam@mail.ru

*Статья поступила 15 августа 2022 г. Поступила после доработки 7 октября 2022 г.
Принята к публикации 16 ноября 2022 г.*

В современной гальванотехнике используются электролиты, как правило, со специальными добавками в виде поверхностно-активных веществ (ПАВ). Особенно это актуально для электролитов никелирования, осаждение покрытий в которых часто сопровождается питтингообразованием, пористостью и невысокой прочностью сцепления с основой. В работе представлены результаты исследования поверхностных явлений в электролитах никелирования с помощью процессорного тензиометра K-100 KRUSS. Методом пластины Вильгельми определяли величину поверхностного натяжения стандартного электролита Уоттса и электролитов никелирования с ПАВ — блескообразующей (сахарин) и антипиттинговой (RADO-11) добавками. Поверхностные явления на границе раздела электролит — твердое тело (стальной образец) анализировали с использованием модели OWRK. На основе краевого угла смачивания образца в тестовых жидкостях (дистиллированная вода, *n*-гексан) оценивали свободную энергию поверхности твердого тела. Установлено, что антипиттинговая добавка RADO-11 эффективнее сахарина повышает смачиваемость стальных образцов и прочность сцепления на границе электролит — твердое тело. Полученные результаты могут быть использованы при никелировании пластмасс и полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: тензиометр K-100; электролит никелирования; поверхностное натяжение; краевой угол смачивания; свободная энергия поверхности.

STUDY OF SURFACE PHENOMENA IN NICKEL-PLATED ELECTROLYTES USING A K-100 TENSIO METER

© Rosalia K. Salakhova*, Andrey B. Tikhobrazov, Tatiana B. Smirnova

Ulyanovsk Scientific and Technological Center of the All-Russian Institute of Aviation Materials — National Research Center “Kurchatov Institute” (STTC VIAM — NRC “Kurchatov Institute”), PO Box 3104, Ulyanovsk, 432010, Russia;

*e-mail: lab2viam@mail.ru

Received August 15, 2022. Revised October 7, 2022. Accepted November 16, 2022.

Modern electroplating usually suggests using electrolytes with special additives in the form of surface-active substances (surfactants). This is especially important for nickel plating electrolytes because of pitting, porosity, and low adhesion strength often accompanying the deposition of coatings is those electrolytes. We present the results of studying surface phenomena in nickel plating electrolytes using a K-100 KRUSS processor tensiometer. The Wilhelmy plate method was used to determine the surface tension of the standard Watts electrolyte and nickel-plating electrolytes added with surfactants, i.e., brightening (saccharin) and anti-pitting (RADO-11) additives. Surface phenomena at the electrolyte-solid interface have been analyzed using the OWRK model. The free energy of the solid surface (steel sample) has been estimated using the contact angle of the sample in test liquids (distilled water, *n*-hexane). It is shown that the anti-pitting additive RADO-11 is more effective compared to saccharin in increasing the wettability of steel samples and the adhesion strength at the electrolyte-solid interface. The results obtained can be used for nickel plating of plastics and polymer composite materials.

Keywords: tensiometer K-100; nickel-plating electrolyte; surface tension; contact angle; free energy of the surface.

Введение

Переход к новым видам авиационных материалов требует системных исследований их тонкой структуры, морфологии поверхности и межфазных границ, а также механизмов поверхностных явлений [1, 2]. Анализ закономерностей протекания поверхностных явлений в различных дисперсных системах позволит найти эффективные способы управления сложными технологическими процессами. Отметим, что с поверхностными свойствами веществ связаны такие процессы, как смачивание, адсорбция, испарение, сублимация, конденсация, диффузия и др. [3, 4]. Исследования в области смачивания и капиллярных явлений имеют широкий спектр практических приложений, поскольку многие технологические процессы связаны с растеканием жидкости по твердой поверхности [5 – 9].

В настоящее время существует множество приборов и методик исследования поверхностных явлений. Так, для определения поверхностного натяжения жидкостей часто используют методы максимального давления пузырьков и счета капель [10, 11]. К их недостаткам можно отнести необходимость введения поправочных коэффициентов ввиду испарения жидкости с поверхности капель при их длительном образовании, т.е. они характеризуются невысокой точностью.

Заметим, что принятые методики совершенствуются в основном за счет компьютерной обработки экспериментальных данных и математического моделирования физико-химических основ поверхностных явлений с использованием современного высокоточного оборудования [12, 13].

Электролиты никелирования наиболее востребованы в гальванотехнике [14 – 16]. Известно, что они очень чувствительны к посторонним примесям, а к проблемам самого никелевого покрытия можно отнести образование питтингов, возникновение которых связано с задержкой водородных пузырьков на поверхности осаждаемого никеля. Для устранения подобных дефектов в электролиты никелирования добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного назначения [17 – 19]. Так, например, антипиттинговые добавки способствуют повышению смачиваемости покрываемой поверхности и таким образом предотвращают появление дефектов. В случае плохого смачивания пузырьки водорода, выделяющегося на катоде совместно с никелем, задерживаются на покрываемой поверхности и препятствуют осаждению металла с образованием черных точечных ямок — питтингов. Блескообразующие и выравнивающие добавки, которые также используют в электролитах никелирования, не только меняют внешний вид покрытий, но и повышают их микротвердость и

предел прочности. Однако при этом необходимо оптимизировать концентрацию вводимых ПАВ, так как многие добавки в зависимости от концентрации способны менять величину и характер (знак) возникающих в покрытиях внутренних напряжений [20, 21].

Цель работы — исследование поверхностного натяжения (ПН) электролитов никелирования с добавками ПАВ и влияния ПАВ на полярность электролитов, а также адсорбционно-физические и энергетические характеристики смачиваемого твердого тела.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали следующие электролиты никелирования: стандартный электролит Уоттса (ГОСТ 9.305–84, состав 1); электролит Уоттса с добавкой сахараина; электролит Уоттса с добавкой Chemeta RADO-11. По своему функциональному назначению сахарин относится к блескообразующим ПАВ [18], а Chemeta RADO-11 — к антипиттинговым смачивающим добавкам. Физико-химические свойства стандартного электролита Уоттса при 25 и 50 °С соответственно [15, 22]: плотность (г/см^3) — 1,143 и 1,137; динамическая вязкость ($\text{мПа} \cdot \text{с}$) — 148 и 115; удельная электропроводность (См/м) — 4,5 и 8.

Для изучения поверхностных явлений на границе раздела электролит — твердое тело использовали образец из стали 30ХГСА размером $25 \times 15 \times 3$ мм, прошедший операцию обезжиривания в бензине типа «Нефрас». Перед каждым измерением стальной образец промывали в дистиллированной воде, затем в этиловом спирте и сушили на воздухе до полного высыхания.

Поверхностные свойства жидких и твердых тел исследовали с помощью процессорного тензиометра K-100 KRUSS.

ПН электролитов никелирования без добавок и с добавками ПАВ определяли методом пластины Вильгельми (SFT Plate) с использованием программного обеспечения LabDesk 3.2. Стандартная пластина Вильгельми — платинированный образец известного размера, полностью смачиваемый жидкостью за счет высокой поверхностной энергии платины (краевой угол смачивания (КУС) — 0°). При погружении пластины в жидкость ПН электролитов рассчитывали по максимальной нагрузке на весовую систему прибора, при этом измеряли длину смачиваемой поверхности. Условия проведения испытаний методом SFT Plate: скорость погружения пластины — 10 мм/мин; глубина погружения — 2 мм; максимальное время измерения — 60 с; стандартное отклонение — не более 0,1 мН/м.

Полярную (кислотно-основную) и дисперсионную составляющие ПН электролитов никели-

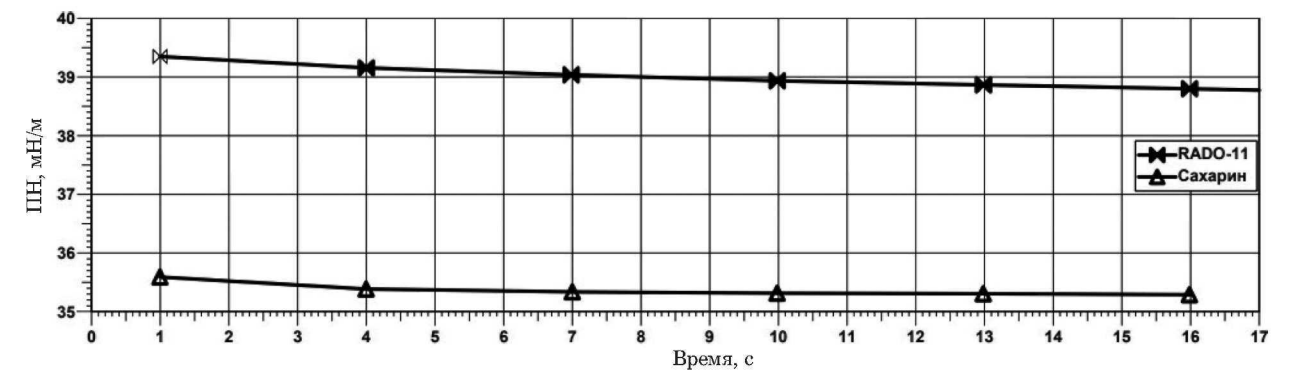


Рис. 1. Зависимость ПН электролитов никелирования с добавками ПАВ от времени
Fig. 1. Time dependence of the surface tension of nickel-plating electrolytes with surfactant additives

рования определяли с помощью программы Advance (метод Liquid polarity). Расчет основывался на модели, согласно которой КУС — результат взаимодействия полярной и дисперсной компонент жидкости и твердого тела. В программе использовали данные о контактном угле жидкости с чисто дисперсным твердым телом с известной свободной поверхностной энергией (СЭП) и данные о ПН жидкости. В качестве дисперсного твердого материала использовали тефлоновый провод (диаметр — 0,54 мм, СЭП чистого тефлона (PTFE) — 18,0 мДж/м² (значение из базы данных программы Advance KRUSS)). Динамический КУС тефлона определяли методом одиночного волокна, погружая тефлоновый провод в электролит с известным ПН.

КУС стального образца в тестовых жидкостях и электролитах никелирования измеряли динамическим методом пластины Вильгельми. Используя вместо стандартной пластины Вильгельми исследуемый образец с погружением в жидкость с известным ПН и рассчитав длину линии смачивания L , можно определить КУС любого образца прямоугольной формы. Условия измерений КУС стального образца: скорость погружения (скорость возврата) — 10 мм/мин; глубина погружения — 5 мм; L — 36 мм.

СЭП стального образца измеряли с применением модели OWRK, по которой СЭП состоит из дисперсионной и полярной частей. Причем первая отвечает за слабые межмолекулярные и меж-

атомные взаимодействия, вторая — за сильные взаимодействия и водородные связи [23].

Работу адгезии W_A электролитов никелирования к стальному образцу рассчитывали по экспериментальным значениям ПН электролитов σ_L и КУС (θ) образца по уравнению Дюпре – Юнга:

$$W_A = \sigma_L(1 + \cos \theta).$$

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты определений ПН электролитов никелирования с добавками ПАВ (концентрации сахараина и RADO-11 — 1,5 г/л и 1 мл/л соответственно). Измерения проводили методом пластины Вильгельми при температуре 50 °С (рабочая температура никелирования в электролите Уоттса — 45 – 60 °С). Отметим, что величина ПН стандартного электролита никелирования без добавок составила 48,2 мН/м.

Видно, что в случае блескообразующей добавки сахараина ПН уменьшается быстрее, чем при RADO-11.

В табл. 1 приведены дисперсионная и полярная составляющие ПН электролитов, необходимые для оценки СЭП твердого тела по методу OWRK. Расчет составляющих базировался на данных КУС тефлонового провода в электролитах.

Анализ соотношений полярной и дисперсионной составляющих ПН стандартного электроли-

Таблица 1. Составляющие ПН электролитов
Table 1. Components of the surface tension of electrolytes

Электролит никелирования	КУС тефлон – электролит, град.	σ_L , мН/м	Составляющая, мН/м	
			Дисперсионная σ_L^D	Полярная σ_L^P
Стандартный	108,85 ± 3,36	48,16	14,76 ± 2,42	33,40 ± 2,42
Стандартный с сахарином	83,13 ± 7,6	35,3	21,7 ± 5,11	13,6 ± 5,11
Стандартный с RADO-11	51,09 ± 5,97	38,67	38,67	0

Таблица 2. СЭП образца из стали 30ХГСА**Table 2.** Free energy of a steel 30KhGSA sample surface

КУС, град.		СЭП, мН/м
Дистиллированная вода	n-Гексан (патекающий/оттекающий)	
$90,76 \pm 4,09$	$22,45 \pm 0,75/25,15 \pm 0,5$	$23,51 \pm 1,77$ (дисперсная часть — $17,87 \pm 0,09$, полярная часть — $5,65 \pm 1,68$)

Таблица 3. Адгезия образца из стали 30ХГСА в никелевых электролитах**Table 3.** Adhesion of a steel 30KhGSA sample in nickel electrolytes

Электролит никелирования	КУС, град.	Адгезия, мН/м
Стандартный	$82,37 \pm 4,16$	54,56
Стандартный с сахарином	$55,79 \pm 2,68$	55,14
Стандартный с RADO-11	$46,22 \pm 1,54$	65,43

та показывает, что электролит Уоттса — полярная жидкость (полярность — 69 %). Добавление сахарина уменьшает полярную составляющую, а антипиттинговая добавка RADO-11 превращает электролит никелирования в полностью неполярную дисперсионную жидкость. Можно заключить, что в электролитах с ПАВ образцы с гидрофобными свойствами будут смачиваться значительно лучше, чем в стандартном электролите без добавок. Другими словами, подготовку поверхности образцов перед никелированием в электролитах, содержащих сахарин и RADO-11, можно упростить. В случае никелирования полимерных композиционных материалов и пластмасс — дисперсных твердых тел — целесообразно использовать неполярный электролит никелирования с RADO-11.

Результаты определения СЭП стального образца по значениям КУС в тестовых жидкостях представлены в табл. 2. Использовали один из наиболее доступных методов определения СЭП твердого тела — по смачиваемости [24].

Отметим, что отличие между двумя углами (патекающим и оттекающим) можно использовать для оценки шероховатости поверхности металлических образцов. При этом чем больше разница, тем больше величина шероховатости. Рост шероховатости приводит к увеличению площади поверхности раздела фаз по сравнению с гладкой поверхностью. С шероховатостью поверхности твердых тел связан эффект гистерезиса смачивания (отклонение измеряемых статических краевых углов от равновесных значений) [25 – 27].

Механическая обработка поверхности практически не влияет на изменение СЭП материала, которая зависит исключительно от природы металла. Колебания СЭП незначительны и связа-

ны в основном с неоднородностью поверхности [28, 29].

По соотношению полярной и дисперсной частей СЭП стального образца можно прогнозировать смачиваемость поверхности в полярных и неполярных (дисперсионных) жидкостях. Согласно двухкомпонентной модели, смачивание и адгезия максимальны, если согласуются не только СЭП твердого тела и ПН жидкости, но и соответствующие полярные и дисперсные доли веществ [24].

Смачивание твердого тела в жидкости невозможно без адгезионного взаимодействия жидкости к этому телу, т.е. адгезия и смачивание — две стороны одного и того же явления. Адгезия обуславливает сцепление между твердым телом и жидкостью, смачивание — явление, возникающее в результате контактного взаимодействия. Прочность сцепления количественно характеризуется работой адгезии W_A , соответствующей работе, затрачиваемой на разрыв межфазного соединения единицы площади поверхности.

В табл. 3 представлены рассчитанные по уравнению Дюпре – Юнга (1) значения адгезии исследуемых электролитов никелирования к стальному образцу. Заметим, что уравнение (1) справедливо для случаев с однородной и чистой твердой поверхностью [27].

Расчеты проводили по экспериментальным значениям ПН электролитов никелирования и КУС стального образца. Получили, что величина адгезионного взаимодействия прямо пропорциональна ПН и обратно пропорциональна КУС. Поэтому лишь значительное снижение КУС образца в электролите с добавкой RADO-11 в сравнении со стандартным электролитом (примерно в 1,8 раза) обеспечивает заметное повышение адгезионного взаимодействия стального образца с никелевым электролитом.

Исходя из полученных данных по дисперсионной и полярной составляющим СЭП твердого образца (см. табл. 2), поверхность стального образца можно считать гидрофобной. Известно, что в этом случае из водных растворов ПАВ адсорбируются и на твердой поверхности, и на границе раствор – воздух [27].

Анализ данных по адгезии позволяет предположить, что антипиттинговая добавка RADO-11 более эффективно адсорбируется на поверхности

образца, чем сахарин (см. табл. 3). Это в конечном итоге приводит к повышению гидрофилизации поверхности и, соответственно, увеличению работы адгезии W_A . Поверхностные характеристики электролитов никелирования приведены на рис. 2.

Заключение

Проведенные исследования с использованием процессорного тензиометра К-100 по определению поверхностных свойств электролитов никелирования (ПН, его составляющие) и энергетических характеристик образца из стали 30ХГСА (СЭП, адгезия) показали, что антипиттинговая добавка RADO-11 эффективнее сахараина повышает смачиваемость стальных образцов и прочность сцепления на границе электролит — твердое тело. Введение в электролит никелирования добавки RADO-11 превращает его в полностью неполярную дисперсионную жидкость и позволяет рекомендовать электролит к использованию для никелирования пластмасс и полимерных композиционных материалов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. К 80-летию ВИАМА / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 5. С. 79 – 82.
2. Орлов М. Р. Стратегические направления развития испытательного центра ФГУП ВИАМ / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 387 – 393.
3. Беляев А. П., Кучук В. И. Физическая и коллоидная химия. — М.: Геотар-Медиа, 2014. — 752 с.
4. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. — СПб.: Лань, 2010. — 336 с.
5. Шимко Е. А., Соломатин К. В., Кирколул Е. Р., Лескова С. С. Методы экспериментального определения поверхностного натяжения / Известия Алтайского государственного университета. 2016. № 1(89). С. 88 – 91.
6. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
7. Каблов Е. Н. России нужны материалы нового поколения / Редкие земли. 2014. № 3. С. 8 – 13.
8. Удод К. А., Трофименко Н. Н., Романенко Д. Н., Севальнев Г. С. Перспективы развития конструкционных сталей, легированных алюминием / Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3. С. 9 – 13. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-9-13
9. Салахова Р. К., Тихообразов А. Б., Фарафонов Д. П., Смирнова Т. Б. Особенности электролитического осаждения абразивно-износостойких покрытий на основе никеля / Труды ВИАМ. 2022. № 2. Ст. 8. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110
10. Салахова Р. К., Тихообразов А. Б., Смирнова Т. Б. Об эффективности применения пенообразователя CHROM

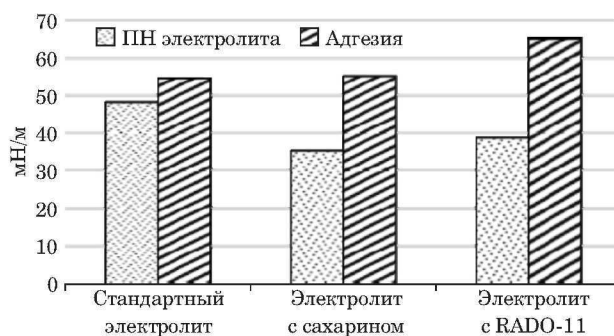


Рис. 2. Поверхностные характеристики электролитов никелирования

Fig. 2. Surface characteristics of nickel-plating electrolytes

- Р-1 при электролитическом хромировании / Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Т. 14. № 6(162). С. 264 – 268.
11. Бородин С. А. Исследование процесса растекания капли жидкости, наносимой на поверхность подложки / Компьютерная оптика. 2005. № 28. С. 66 – 68.
 12. Бараников А. А., Постнов В. И., Вешкин Е. А., Старостина И. В. Связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе / Труды ВИАМ. 2020. № 10. Ст. 5. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50
 13. Бараников А. А., Сатдинов Р. А., Вешкин Е. А., Куршев Е. В. Влияние плазмы атмосферного давления на прочность клеевого соединения на основе углепластика / Труды ВИАМ. 2021. № 12. Ст. 6. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-47-54
 14. Салахова Р. К., Тихообразов А. Б., Смирнова Т. Б., Кирилин С. Г. Никелирование угле- и стеклопластика с целью повышения эрозионной стойкости конструкций из ПКМ / Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17. № 5(197). С. 221 – 227.
 15. Соловьева Н. Д., Фролова И. И., Легкая Д. А. Физико-химические свойства малокомпонентного электролита никелирования / Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 201 – 205.
 16. Фролова И. И., Соловьева Н. Д., Рыбалкина И. П., Попова Н. Е. Использование нестационарных режимов электроосаждения никелевых покрытий / Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 58 – 63.
 17. Бебих Г. Ф., Муравьева Л. В., Долгих А. И. Поверхностно-активные вещества на основе производных карбамида / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 5. С. 21 – 26.
 18. Асадов З. Г., Ахмедова Г. А., Агазаде А. Д. и др. Поверхностно-активные вещества ионно-жидкостной природы / Журнал общей химии. 2012. Т. 82. № 12. С. 1960 – 1972.
 19. Балакай В. И. Особенности электроосаждения никеля из хлоридного электролита в присутствии различных блескообразующих добавок / Известия вузов. Технические науки. 2002. № 1. С. 100 – 103.
 20. Ананьева Е. Ю., Рогожин В. В., Михаленко М. Г. и др. Гальваническое осаждение блестящих покрытий никель-бор / Современные наукоемкие технологии. 2017. № 7. С. 18 – 22.
 21. Левинзон А. М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа. — Л.: Машиностроение. 1983. — 96 с.
 22. Салахова Р. К., Семеньев В. В., Тихообразов А. Б. Исследование удельной электропроводности электролитов хромирования и никелирования / Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2014. № 3. С. 70 – 78.
 23. Данилов В. Е., Королев Е. В., Айзенштадт А. М., Строкова В. В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оун-

- са – Вендта – Рабеля – Кьельбле / Строительные материалы. 2019. № 11. С. 66.
24. **Зинина И. Н., Пиманов М. В.** Влияние поверхностной энергии металлических образцов на прочность клеевых соединений / Известия МГТУ «МАМИ». 2011. № 2(12). С. 127 – 130.
 25. **Волков В. И., Лескова С. С., Кирколуп Е. Р.** Экспериментальное исследование гистерезиса смачивания / Известия Алтайского государственного университета. 2006. № 1(39). С. 106 – 110.
 26. **Сумм Б. Д.** Гистерезис смачивания / Соросовский образовательный журнал. 1999. № 7. С. 98 – 102.
 27. **Назаров В. В.** Коллоидная химия. — М.: ДеЛи плюс, 2015. — 250 с.
 28. **Медведев А. В., Разумеев К. Э.** Исследование влияния шероховатости стальных образцов на смачиваемость замасливающей эмульсией / Технология текстильной промышленности. 2018. № 1(373). С. 191 – 197.
 29. **Товбин Ю. К., Зайцева Е. С., Гвоздева Е. Е.** Влияние адсорбции на энергетические характеристики шероховатого твердого тела / Химическая физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 42 – 52.
- ## REFERENCES
1. **Kablov E. N.** To the 80th anniversary of VIAM / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 5. P. 79 – 82 [in Russian].
 2. **Orlov M. R.** Strategic directions for the development of the FSUE VIAM test center / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 387 – 393 [in Russian].
 3. **Belyaev A. P., Kuchuk V. I.** Physical and colloidal chemistry. — Moscow: Geotar-Media, 2014. — 752 p. [in Russian].
 4. **Gelfman M. I., Kovalevich O. V., Yustratov V. P.** Colloidal chemistry. — St. Petersburg: Lan', 2010. — 336 p. [in Russian].
 5. **Shimko E. A., Solomatin K. V., Kirkolup E. R., Leskova S. S.** Methods for experimental determination of surface tension / Izv. Altai. Gos. Univ. 2016. N 1(89). P. 88 – 91 [in Russian].
 6. **Kablov E. N.** Innovative developments of FSUE “VIAM” of the State Scientific Center of the Russian Federation for the implementation of the “Strategic Directions for the Development of Materials and Technologies for Their Processing for the Period until 2030” / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
 7. **Kablov E. N.** Russia needs new generation materials / Redkie zemli. 2014. N 3. P. 8 – 13 [in Russian].
 8. **Udod K. A., Trofimenko N. N., Romanenko D. N., Sevalnev G. S.** Prospects for the development of structural steels alloyed with aluminum / Aviats. Mater. Tekhnol. 2019. N 3. P. 9 – 13 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-9-13
 9. **Salakhova R. K., Tikhobrazov A. B., Farafonov D. P., Smirnova T. B.** Features of Electrolytic Deposition of Abrasive-Wear-Resistant Coatings Based on Nickel / Tr. VIAM. 2022. N 2. Art. 8 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110
 10. **Salakhova R. K., Tikhobrazov A. B., Smirnova T. B.** On the effectiveness of using CHROM P-1 foaming agent in electrolytic chromium plating / Uprochn. Tekhnol. Pokryt. 2018. Vol. 14. N 6(162). P. 264 – 268 [in Russian].
 11. **Borodin S. A.** Investigation of the process of spreading of a liquid drop deposited on the surface of a substrate / Komp'yut. Opt. 2005. N 28. P. 66 – 68 [in Russian].
 12. **Barannikov A. A., Postnov V. I., Veshkin E. A., Starostina I. V.** Relationship between the energy characteristics of the surface of fiberglass grade VPS-53K and the strength of the adhesive bond based on it / Tr. VIAM. 2020. N 10. Art. 5 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50
 13. **Barannikov A. A., Satdinov R. A., Veshkin E. A., Kurshhev E. V.** Influence of Atmospheric Pressure Plasma on the Strength of an Adhesive Joint Based on CFRP / Tr. VIAM. 2021. N 12. Art. 6 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-47-54
 14. **Salakhova R. K., Tikhobrazov A. B., Smirnova T. B., Kirilin S. G.** Nickel plating of carbon and fiberglass in order to increase the erosion resistance of PCM structures / Uprochn. Tekhnol. Pokryt. 2021. Vol. 17. N 5(197). P. 221 – 227 [in Russian].
 15. **Soloveva N. D., Frolova I. I., Legkaya D. A.** Physical and chemical properties of a low-component nickel plating electrolyte / Kondens. Sredy Mezhfaz. Gran. 2014. Vol. 16. N 2. P. 201 – 205 [in Russian].
 16. **Frolova I. I., Soloveva N. D., Rybalkina I. P., Popova N. E.** The use of non-stationary modes of electrodeposition of nickel coatings / Perspekt. Mater. 2015. N 7. P. 58 – 63 [in Russian].
 17. **Bebikh G. F., Muravyova L. V., Dolgikh A. I.** Surfactants based on carbamide derivatives / Vse Mater. Entsikl. Sprav. 2011. N 5. P. 21 – 26 [in Russian].
 18. **Asadov Z. G., Akhmedova G. A., Agazade A. D., et al.** Surfactants of ion-liquid nature / Zh. Obshch. Khimii. 2012. Vol. 82. N 12. P. 1960 – 1972 [in Russian].
 19. **Balakai V. I.** Peculiarities of Nickel Electrodeposition from Chloride Electrolyte in the Presence of Various Brightening Additives / Izv. Vuzov. Tekhn. Nauki. 2002. N 1. P. 100 – 103 [in Russian].
 20. **Ananyeva E. Yu., Rogozhin V. V., Mikhaleenko M. G., et al.** Galvanic deposition of shiny nickel-boron coatings / Sovr. Naukoem. Tekhnol. 2017. N 7. P. 18 – 22 [in Russian].
 21. **Levinzon A. M.** Electrolytic deposition of iron subgroup metals. — Leningrad: Mashinostroenie, 1983. — 96 p. [in Russian].
 22. **Salakhova R. K., Semenychev V. V., Tikhobrazov A. B.** Investigation of the specific electrical conductivity of chromium and nickel plating electrolytes / Vestn. Samar. Gos. Aërokosm. Univ. 2014. N 3. P. 70 – 78 [in Russian].
 23. **Danilov V. E., Korolev E. V., Aizenshtadt A. M., Strokov V. V.** Features of calculating the surface free energy based on the Owens – Wendt – Rabel – Kjelblle model of interfacial interaction / Stroit. Mater. 2019. N 11. P. 66 [in Russian].
 24. **Zinina I. N., Pimanov M. V.** Influence of the surface energy of metal samples on the strength of adhesive joints / Izv. MGTU “MAIMI”. 2011. N 2(12). P. 127 – 130 [in Russian].
 25. **Volkov V. I., Leskova S. S., Kirkolup E. R.** Experimental study of wetting hysteresis / Izv. Altai. Gos. Univ. 2006. N 1(39). P. 106 – 110 [in Russian].
 26. **Summ B. D.** Wetting hysteresis / Soros. Obraz. Zh. 1999. N 7. P. 98 – 102 [in Russian].
 27. **Nazarov V. V.** Colloidal chemistry. — Moscow: DeLi plyus, 2015. 250 p. [in Russian].
 28. **Medvedev A. V., Razumeev K. E.** Investigation of the influence of the roughness of steel samples on the wettability of the lubricating emulsion / Tekhnol. Tekstil. Prom. 2018. N 1(373). P. 191 – 197 [in Russian].
 29. **Tovbin Yu. K., Zajceva E. S., Gvozdeva E. E.** Effect of adsorption on the energy characteristics of a rough solid / Khim. Fizika. 2019. Vol. 38. N 6. P. 42 – 52 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-45-49>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТВЕРДОСТИ СПЛАВОВ WC – Co ОТ ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗЕРЕН WC ПО РАЗМЕРАМ

© Мария Владимировна Васильева^{1*}, Вадим Абрамович Песин¹,
Андрей Сергеевич Осмаков¹, Алексей Игоревич Шамшурин²

¹ ООО «Вириал», Россия, 194156, г. Санкт-Петербург, просп. Энгельса, д. 27; *e-mail: VasilyevaMV@virial.ru

² СПбПУ имени Петра Великого, Россия, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

*Статья поступила 13 мая 2022 г. Поступила после доработки 4 октября 2022 г.
Принята к публикации 14 ноября 2022 г.*

В работе представлены результаты исследования зависимости твердости сплава WC – Co с 10 % масс. Co от характера распределения зерен WC по размерам. За размер зерна карбидной фазы был выбран эквивалентный диаметр окружности с площадью, эквивалентной площади сечения зерна. Усреднение размеров зерен WC проводили по их числу, площади и объему. Установлено, что для сплавов с узкими распределениями зерен WC по размерам зависимость твердости сплавов от среднего размера зерна имеет вид соотношения Холла – Петча. В случае широкого распределения наблюдается отклонение от этой зависимости. Показано, что использование усредненного по площади размера зерен WC позволяет описывать зависимость твердости от размера зерна единым уравнением Холла – Петча независимо от характера распределения зерен по размерам. При этом средний разброс значений твердости от линии тренда не превышает 12 HV. Использование усредненного по объему размера зерна для описания зависимости твердости на практике дает большой разброс от линии регрессии, который связан с погрешностью в определении содержания крупных и очень крупных зерен и требует значительного увеличения количества измеренных зерен по сравнению с усреднением по площади. Полученные результаты могут быть использованы при анализе одно- и двухфазных материалов с различными по ширине распределениями зерен по размерам.

Ключевые слова: твердый сплав WC – Co; твердость; микроструктура; распределение зерен по размерам; средний размер зерна.

DEPENDENCE OF THE HARDNESS OF WC – Co ALLOYS ON THE CHARACTER OF THE DISTRIBUTION OF WC GRAINS IN SIZE

© Maria V. Vasilyeva^{1*}, Vadim A. Pesin¹,
Andrey S. Osmakov¹, Alexey I. Shamshurin²

¹ Virial Ltd., 27, prosp. Engelsa, St. Petersburg, 194156, Russia; *e-mail: VasilyevaMV@virial.ru

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 29, Polytechnicheskaya ul., St. Petersburg, 195251, Russia.

Received May 13, 2022. Revised October 4, 2022. Accepted November 14, 2022.

The paper presents the results of studying the dependence of the hardness of WC – Co alloy with a Co content of 10 wt.% on the character of the size distribution of WC grains. An equivalent diameter of the circle with an area matching the cross-section area of the grain was chosen as a grain size of the carbide phase. The WC grain sizes were averaged over their number, area and volume. It is shown that for the alloys with a narrow WC grain size distribution the hardness of the alloys as function of the average grain size follows the Hall – Petch relation. As for a wide distribution, a deviation from this function is observed. It is shown that the use of the area-averaged WC grain size enables description of the hardness as a function of the grain size via a unified Hall – Petch equation, regardless of the nature of the grain size distribution. In this case, the average scatter of hardness values around the trend line does not exceed 12 HV. The use of the volume-averaged grain size in description of the hardness dependence results in practice in a large scatter from the regression line, which is attributed to the error in determination of the content of coarse and very coarse grains, when one needs to measure significantly larger number of grains, as compared to averaging over the area. The results obtained may be used in analysis of single-phase and two-phase materials with grain size distributions with a varying width.

Keywords: WC – Co hardmetal; hardness; microstructure; grain size distribution; average grain size.

Введение

Широкое применение WC – Co сплавов требует исследования связи их микроструктуры с механическими и теплофизическими свойствами. В связи с этим разработаны соответствующие модели и предложены эмпирические выражения, описывающие зависимость твердости сплавов от среднего размера зерна WC и содержания Co [1 – 5].

В настоящее время за размер зерна WC принимают в основном следующие величины [4 – 8]:
 размер хорды, измеренной методом секущих;
 эквивалентный диаметр круга с площадью, эквивалентной площади сечения зерна;
 максимальный диаметр Ферета;
 средняя хорда.

Усреднение проводят по числу зерен.

Зависимости твердости от размера зерна WC были получены, главным образом, на сплавах с достаточно узкими распределениями зерен карбидной фазы по размерам. Для сплавов с широким или бимодальным распределением эти эмпирические соотношения не выполняются [9, 10]. Так, в сплавах с широким или бимодальным распределением твердость заметно ниже, чем в сплавах с узким распределением [11]. Таким образом, среднеарифметический размер зерна — не универсальная характеристика, позволяющая связать размер зерна карбидной фазы с твердостью независимо от распределения зерен по размерам.

Предположили, что усреднение по объему может дать лучшее описание зависимости между твердостью и размером зерна для твердых сплавов с широким распределением зерен [12]. Использовали следующие усреднения размеров зерен [13]:

$$\text{по числу зерен} \quad d_{1,0} = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i}; \quad (1)$$

$$\text{по площади} \quad d_{3,2} = \frac{\sum d_i^3 n_i}{\sum d_i^2 n_i}; \quad (2)$$

$$\text{по объему} \quad d_{4,3} = \frac{\sum d_i^4 n_i}{\sum d_i^3 n_i}. \quad (3)$$

Отметим, что величина $d_{1,0}$ слабо чувствительна к присутствию крупных зерен в распределении. При переходе к объемному распределению зерен по размерам ошибки в определении доли крупных зерен приводят к большим погрешностям в $d_{4,3}$. Для уменьшения этой погрешности необходимо значительно увеличивать количество измеренных зерен. По сравнению с $d_{4,3}$ значение размера зерна $d_{3,2}$ менее чувствительно

к ошибке в определении доли крупных зерен и, вероятно, может обеспечить необходимое различие в значениях средних размеров зерна для узкого и широкого распределений.

Цель работы — исследование зависимости твердости сплавов с узкими и широкими распределениями зерен WC по размерам от среднего размера зерна карбидной фазы.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы (всего 17) WC – Co сплавов с 10 % масс. Co с узким и широким распределением зерен по размерам (диапазон размеров зерна WC — 0,3 – 5,0 мкм). Сплавы с широким распределением зерен WC получали введением в состав шихты определенного количества крупной фракции порошка WC.

Твердость определяли на твердомере Виккерса (INNOVATEST, FALCON 500) при нагрузке 294 Н (HV 30). Погрешность измерения HV 30 не превышала 10 единиц твердости.

Для выявления границ зерен карбидной фазы проводили травление образцов в растворе Мураками (20 %-ных водных растворах $K_3Fe(CN)_6$ и $K(OH)$).

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) MIRA3 TESCAN.

Для анализа микрофотографий РЭМ использовали программное обеспечение по обработке графических изображений Fiji [14 – 18]. Встроенные модули программного комплекса позволяли переходить от необработанного РЭМ-изображения к карте границ зерен, известной как сегментация зерен. Кроме того, программное обеспечение давало возможность вычислять площади, статистические показатели пиксельных значений различных выделенных областей.

Для минимизации погрешности определения $d_{3,2}$ общее количество зерен при узком распределении составляло 2000 – 2500, при широком — 4500 – 5000. За размер зерна принимали диаметр эквивалентной окружности, который рассчитывали из площади зерна S ($d_{экр} = (4S/\pi)^{1/2}$). Расчет среднего размера зерна $d_{1,0}$, $d_{3,2}$ и $d_{4,3}$ проводили согласно формулам (1) – (3).

Обсуждение результатов

Полученные значения твердости и размерные характеристики зерна исследованных сплавов WC – Co приведены в таблице. Распределение зерен по размерам считалось узким, если коэффициент вариации c_v не превышал 0,50. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры и гистограммы распределения зерен по размерам для образцов 7 (узкое распределение) и 17 (широкое распределение).

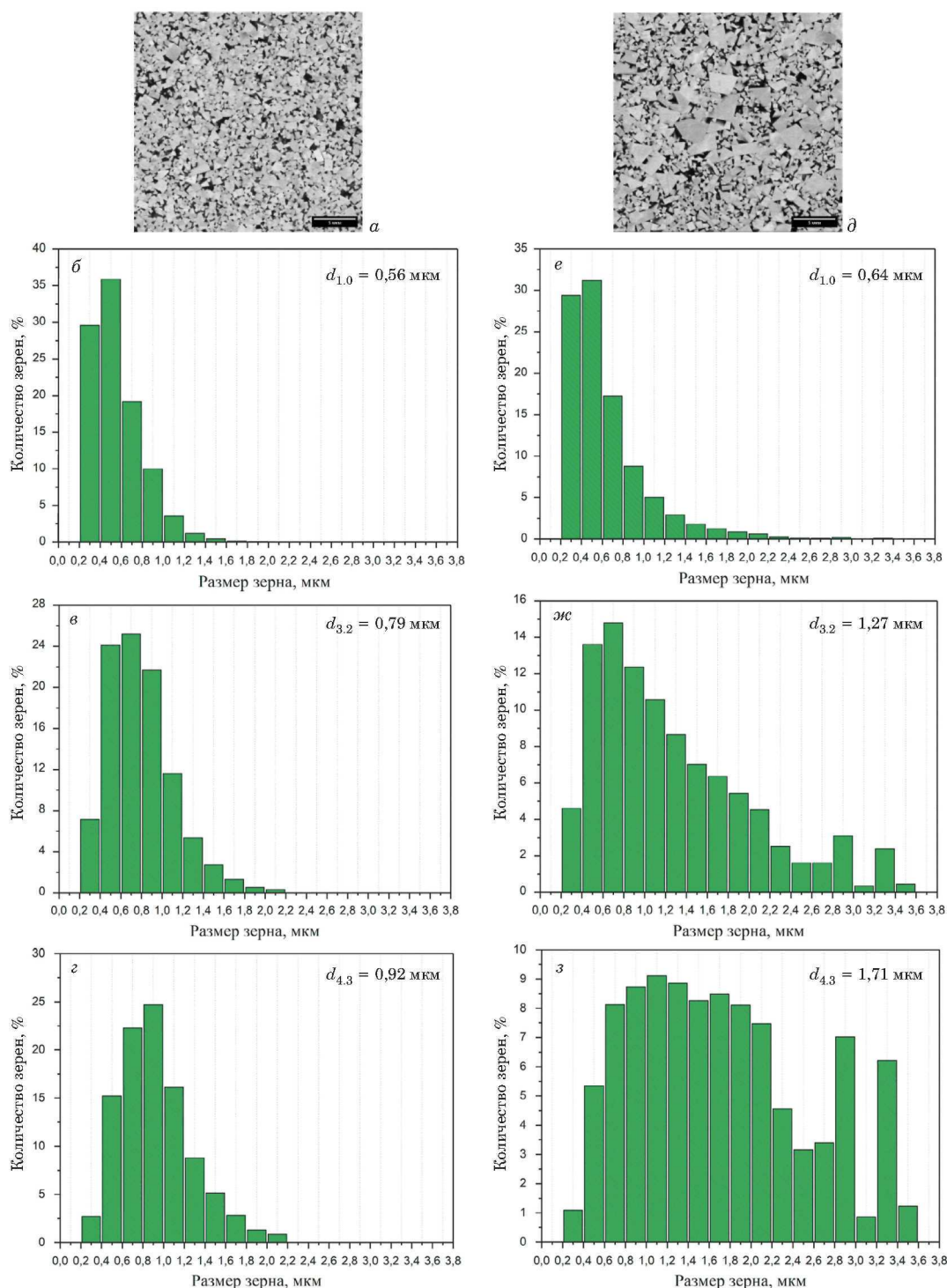


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры и гистограммы распределений по числу зерен, площади и объему для сплавов 7 (а – г) и 17 (д – з) соответственно

Fig. 1. SEM images of the microstructure and histograms of distributions in the grain number, area and volume for alloys 7 (a – d) and 17 (e – h), respectively

Зависимости твердости HV_{30} от $d_{1.0}^{-1/2}$ и $d_{3.2}^{-1/2}$ приведены на рис. 2.

Видно, что зависимости имеют вид типа Холла – Петча. Свободный член в уравнении (842,8 HV) для $d_{1.0}^{-1/2}$ в пределах погрешности сов-

падает с соответствующей величиной (850 HV), полученной для твердых сплавов с 10 % масс. Со [4]. При этом образцы, характеризующиеся широким распределением, выпадают из линейной зависимости.

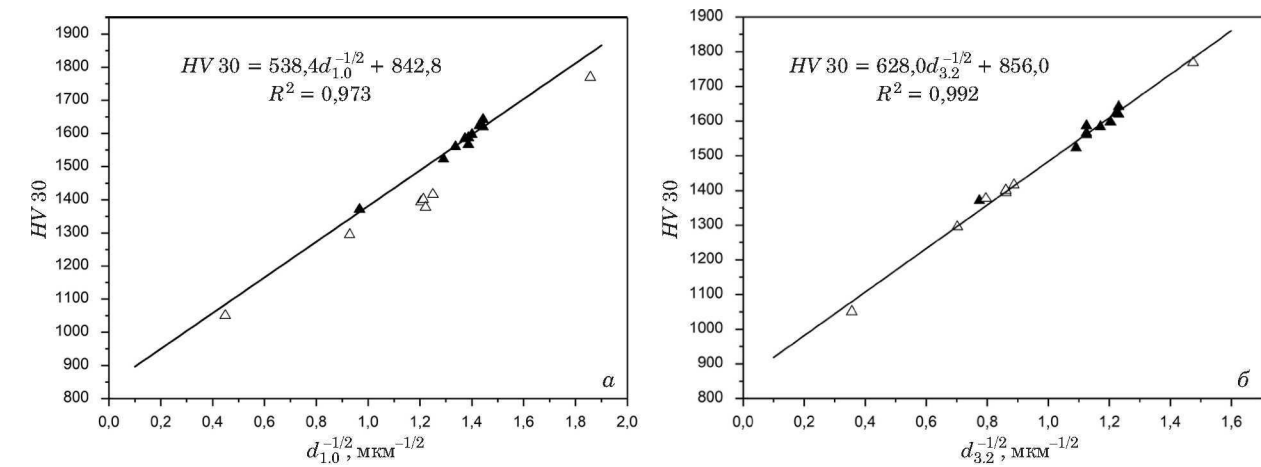


Рис. 2. Зависимости твердости *HV* 30 от $d_{1,0}^{-1/2}$ (а) и $d_{3,2}^{-1/2}$ (б) для образцов с узким (▲, образцы 1 – 10) и широким (△, образцы 11 – 17) распределениями

Fig. 2. The dependences of *HV* 30 hardness on $d_{1,0}^{-1/2}$ (a) and $d_{3,2}^{-1/2}$ (b) for the samples with narrow (▲, samples 1 – 10) and wide (△, samples 11 – 17) distributions

В случае $d_{3,2}^{-1/2}$ зависимость выполняется для всех образцов независимо от характера распределения зерен по размерам. Средний разброс от линии регрессии составил 12 *HV*, а величина свободного члена (856 *HV*) в пределах погрешности близка к 850 *HV*. Отметим, что для сплавов с 16 % масс. Со и узкими распределениями зерен WC по размерам величины свободных членов в зависимостях твердости от $d_{1,0}^{-1/2}$ и $d_{3,2}^{-1/2}$ также близки между собой [19].

На рис. 3 для исследуемых образцов показана зависимость твердости *HV* 30 от усредненного по

объему размера зерна WC $d_{4,3}^{-1/2}$. Несмотря на то, что зависимость имеет вид уравнения Холла – Петча, величина свободного члена значительно отличается от 850 *HV*, а средний разброс от линии регрессии вырос в два раза по сравнению с усреднением по площади и составил 23 *HV*. Это связано с тем, что величина $d_{4,3}$ очень чувствительна к присутствию крупных зерен.

Чтобы минимизировать погрешность определения усредненного по объему размера зерна WC, необходимо как минимум в два раза увеличивать количество рассматриваемых зерен, что

Твердость по шкале Виккерса *HV* 30 и размерные параметры твердых сплавов WC – Co
Vickers hardness *HV* 30 and size parameters of WC – Co hardmetals

Образец	$d_{1,0}$, мкм	c_v	$d_{3,2}$, мкм	$d_{4,3}$, мкм	<i>HV</i> 30
1	0,52	0,46	0,79	0,95	1587
2	0,52	0,46	0,79	1,01	1566
3	0,48	0,40	0,66	0,77	1642
4	0,48	0,40	0,66	0,78	1620
5	0,51	0,39	0,69	0,79	1597
6	0,53	0,40	0,73	0,85	1584
7	0,56	0,43	0,79	0,92	1560
8	1,07	0,49	1,67	2,03	1371
9	0,60	0,43	0,84	0,97	1523
10	0,49	0,39	0,67	0,78	1623
11	4,96	0,52	7,90	9,86	1050
12	1,16	0,55	2,03	2,87	1295
13	0,29	0,52	0,46	0,56	1769
14	0,69	0,59	1,35	1,94	1394
15	0,68	0,65	1,35	1,77	1401
16	0,67	0,69	1,58	2,49	1377
17	0,64	0,63	1,27	1,71	1416

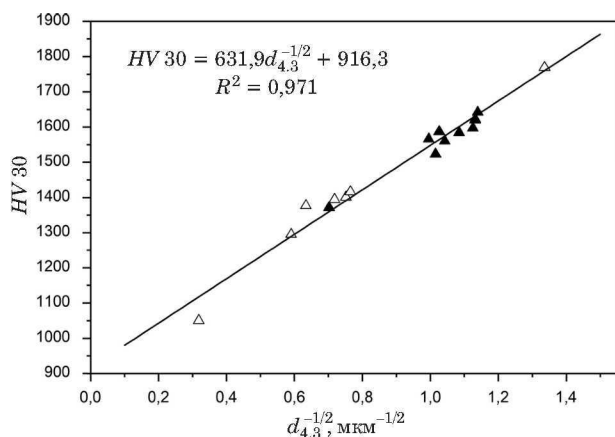


Рис. 3. Зависимость твердости HV 30 от $d_{4.3}^{-1/2}$

Fig. 3. Dependence of HV 30 hardness on $d_{4.3}^{-1/2}$

значительно повышает трудоемкость анализа. Поэтому в качестве наиболее приемлемого размерного параметра, связывающего твердость со средним размером зерна WC для узких и широких распределений зерен сплава по размерам, предпочтительнее использовать усредненный по площади размер зерна $d_{3.2}$. Приблизительно, $d_{3.2} \approx d_{1.0} (3c_v^2 - 0,3c_v + 1)$ для $c_v \geq 0,2$.

Заметим, что аналогичные результаты будут получены и в случаях, когда за размер зерна принималась средняя хорда или максимальный диаметр Ферета. К сожалению, метод секущих, который все еще широко используют, не позволяет получить распределение зерен по размерам и, соответственно, не может быть использован для расчетов величины $d_{3.2}$ или $d_{4.3}$.

Заключение

Проведенные исследования показали, что при анализе зависимости твердости от размера зерна карбидной фазы предпочтительнее использовать средний по площади размер зерна по сравнению со средним по числу зерен или объему. Вероятно, такой подход может быть применен при рассмотрении других одно- и двухфазных материалов с узкими и широкими распределениями зерен по размерам.

Благодарности

Авторы благодарят главного технолога по инструментальным твердым сплавам ООО «Вириал» Д. В. Федорова за предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Vornberger A., Picker T., Pötschke J., et al. Influence of cemented carbide composition on cutting temperatures and corresponding hot hardnesses / *Mater.* 2020. Vol. 13. N 20. P. 4571. DOI: 10.3390/ma13204571

2. Vornberger A., Pötschke J., Gestrich T., et al. Influence of microstructure on hardness and thermal conductivity of hardmetals / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 88. P. 105170. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2019.105170
3. Lee H., Gurland J. Hardness and deformation of cemented tungsten carbide / *Mater. Sci. Eng.* 1978. Vol. 33. N 1. P. 125 – 133. DOI: 10.1016/0025-5416(78)90163-5
4. Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. N 1 – 2. P. 101 – 108. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2005.04.021
5. Kresse T., Meinhard D., Bernthaler T., Schneider G. Hardness of WC-Co hard metals: preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 75. P. 287 – 293. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2018.05.003
6. Lu Z., Du J., Sun Y., et al. Effect of ultrafine WC contents on the microstructures, mechanical properties and wear resistances of regenerated coarse grained WC-10Co cemented carbides / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. Vol. 97. P. 105516. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2021.105516
7. Müller D., Konyashin I., Farag S., et al. WC coarsening in cemented carbides during sintering. Part I: The influence of WC grain size and grain size distribution / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2022. Vol. 102. P. 105714. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2021.105714
8. Pötschke J., Säuberlich T., Vornberger A., Meese-Marktscheffel J. Solid state sintered nanoscaled hardmetals and their properties / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 72. P. 45 – 50. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2017.12.008
9. Cao R., Lin C., Xie X., Lin Z. Microstructure and mechanical properties of WC-Co-based cemented carbide with bimodal WC grain size distribution / *Rare Met.* 2018. Vol. 37. P. 1 – 7. DOI: 10.1007/S12598-018-1025-Y
10. García J., Collado Ciprés V., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: A review / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 80. P. 40 – 68. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2018.12.004
11. Roebuck B., Gee M., Bennett E. Modeling hardness variations in WC/Co hardmetals with a wide grain size distribution / In: *Proc. Europ. Conf. Advan. Hard. Mater. Product.* — Turin: Plenum Press, 1999. P. 221 – 228.
12. Engqvist H., Uhrenius B. Determination of the average grain size of cemented carbides / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2003. Vol. 21. N 1 – 2. P. 31 – 35. DOI: 10.1016/S0263-4368(03)00005-2
13. Allen T. Particle size measurement. — Chapman and Hall, 1990. — 832 p. DOI: 10.1007/978-94-009-0417-0
14. Bashkov O. V., Kim V. A., Popkova A. A. Technique for digital image processing of the microstructure of aluminum alloys in the MATLAB / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 10. P. 34 – 39 [in Russian].
15. Kim V. A., Belova N. V., Zolotareva S. V. Quantitative indicators of the structural organization of polycrystalline materials / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 4. P. 43 – 46 [in Russian].
16. Tarrago J. M., Coureaux D., Torres Y., et al. Implementation of an effective time-saving two-stage methodology for microstructural characterization of cemented carbides / *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 55. P. 80 – 86. DOI: 10.1016/j.jrmhm.2015.10.006
17. Podor R., Le Goff X., Lautru J., et al. SEraMic: a semi-automatic method for the segmentation of grain boundaries / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. N 10. P. 5349 – 5358. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.062
18. Bankole S., Buckman J., Stow D., Lever H. Grain-size analysis of mudrocks: a new semi-automated method from SEM images / *J. Pet. Sci. Eng.* 2019. Vol. 174. P. 244 – 256. DOI: 10.1016/j.petro.2018.11.027
19. Liu J., Dai Q., Chen J., et al. The two dimensional microstructure characterization of cemented carbides with an automatic image analysis process / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 17. P. 14865 – 14872. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.002

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-50-62>**АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ
ИСПЫТАНИЙ ПРИ СДВИГЕ В ПЛОСКОСТИ ЛИСТА ОБРАЗЦОВ
ИЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ****© Алексей Геннадьевич Попов*, Николай Викторович Матюшевский,
Наталья Геннадиевна Лисаченко**

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

*e-mail: ag-popov@yandex.ru

*Статья поступила 12 апреля 2022 г. Поступила после доработки 28 июня 2022 г.
Принята к публикации 28 июля 2022 г.*

В процессе проведения механических испытаний для определения сдвиговых характеристик современных углепластиков возникают существенные проблемы. Это в первую очередь связано с трудностями реализации однородного распределения сдвиговых напряжений в рабочей части образцов, особенно при определении прочностных характеристик современных ПКМ на основе высокомодульных или высокопрочных углеродных волокон с укладкой $[\pm 45^\circ]_S$. В отличие от образцов из однонаправленных композитов свойства такого материала зависят от качества не только матрицы, но и волокон. Кроме того, следует отметить наличие большого количества методов испытаний при сдвиге в плоскости листа и соответствующих им стандартов. При этом результаты испытаний, выполненных по различным стандартам, на практике, как правило, не согласуются друг с другом. В работе проведен анализ сдвиговых характеристик углепластиков, полученных в результате применения различных методов испытаний. Получены расчетные и экспериментальные данные распределения напряженно-деформированного состояния (НДС) для различных типов образцов. Экспериментальные прочностные и упругие характеристики углепластиков при сдвиге в плоскости листа определены в процессе испытаний 125 плоских образцов, изготовленных из четырех марок углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$. Установлено, что ни один из рассмотренных в данной работе стандартизованных методов не обеспечивает равномерного распределения сдвиговых напряжений в рабочей зоне испытываемого образца. Значения прочности, наиболее близкие к прогнозируемым, получены на образцах, выполненных по стандарту ASTM D7078 (ГОСТ Р 57207) на основе метода перекашивания пластины с V-образным вырезом. В то же время метод перекашивания пластины в шарнирном четырехзвеннике (ГОСТ 24778, ASTM D2719) и метод Иосипеску (ASTM D5379, ГОСТ Р 56799) однозначно не могут быть использованы для достоверного определения прочностных характеристик при сдвиге современных углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$.

Ключевые слова: углепластики; сдвиг в плоскости листа; напряженно-деформированное состояние; методы и стандарты испытаний.

**ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF ADVANCED METHODS
OF IN-PLANE SHEAR TESTING OF HIGH-STRENGTH CFRP SPECIMENS****© Alexei G. Popov*, Nikolai V. Matyushevsky, Natalya G. Lisachenko**

JSC A. G. Romashin ORPE "Tekhnologiya", 15, Kievskoye sh., Obninsk, Kaluga oblast', 249031, Russia;

*e-mail: ag-popov@yandex.ru

Received April 12, 2022. Revised June 28, 2022. Accepted July 28, 2022.

The mechanical testing performed to determine shear characteristics of advanced carbon fiber-reinforced plastics (CFRP) can involve significant problems. First of all, this is due to the difficulties in providing uniform distribution of shear stresses in the working area of the specimens, particularly in determining the strength characteristics of advanced polymer composite materials based on high-modulus or high-strength carbon fibers with the $\pm 45^\circ$ layup, where the material properties depend not only on the matrix

but also on the fiber properties, unlike unidirectional composites. In addition, one can mention a large number of shear test methods and related standards of in-plane shear testing. At the same time, the results of the tests performed according to various standards generally do not comply with each other. In this study the analysis of CFRP shear characteristics obtained from various test methods was performed. The calculated and experimental data of stress-strain distribution for various specimen types were obtained. The experimental results of determining the strength and elastic characteristics of CFRP in the in-plane shear were obtained during the testing of 125 flat specimens made of four brands of CFRP reinforced with the $\pm 45^\circ$ plies. None of the standard methods discussed in this study was found to provide uniform distribution of shear stresses in the working area of the test specimen. The strength values closest to the predicted ones were obtained from the specimens made according to ASTM D7078 (GOST R 57207) based on the method of V-notch plate distortion. At the same time, the method of plate distortion in the four-bar linkage (GOST 24778, ASTM D2719) and the Iosipescu method (ASTM D5379, GOST R 56799) cannot definitely be used to reliably determine the shear strength characteristics of advanced CFRP reinforced with the $\pm 45^\circ$ plies.

Keywords: carbon fiber-reinforced plastics; in-plane shear; stress-strain state; test methods and standards.

Введение

Как отмечено в работе [1], слабое сопротивление сдвигу, особенно в плоскостях, где свойства материала определяются матрицей, является недостатком армированных пластиков со слоистой структурой. Для ряда конструкций касательные напряжения, несмотря на их малость, могут оказывать существенное влияние на несущую способность и быть причиной разрушения конструкций.

Не случайно значения прочности и модуля сдвига, как правило, включаются в техническую документацию в качестве показателей качества изготовления современных композиционных конструкций. В связи с этим достоверное определение характеристик сдвига в плоскости листа имеет важное прикладное значение. Однако в процессе экспериментального определения сдвиговых характеристик композиционных материалов, в том числе современных высокопрочных и высокомодульных углепластиков, возникают существенные проблемы.

В частности, во многих исследованиях [1 – 5] отмечено наличие большого разнообразия сдвиговых испытательных методов, разработанных и используемых в течение последних 40 – 50 лет. При этом подчеркнуто, что количество методов испытаний на сдвиг значительно больше, чем для других типов механических испытаний композитов, включая базовые — растяжение и сжатие.

Только при испытаниях образцов на сдвиг в плоскости листа используют семь известных методов нагружения. Это обстоятельство привело к разработке большого числа различных стандартов — ASTM, EN, ГОСТ и других (см. таблицу). Каждый из этих стандартов, даже для одного метода нагружения, имеет свои особенности, в частности, предполагает использование различных по конфигурации и размерам образцов.

Опыт экспериментального определения характеристик ПКМ при сдвиге показывает, что в данном случае многообразие не является положительным фактором, поскольку результаты испытаний, выполненных по различным стандартам, на практике не всегда соответствуют друг другу, что затрудняет анализ свойств материала и вызывает проблемы при проектировании и прочностных расчетах композиционных конструкций. В то же время существует определенный дефицит исследований, в которых комплексно оцениваются достоинства и недостатки различных методов испытаний на сдвиг образцов из современных углепластиков и сравниваются между собой результаты испытаний, выполненных по различным стандартам [2, 6].

Необходимо отметить, что одна из причин большого количества разработанных методов и стандартов заключается в трудности реализации «чистого» сдвига, а также равномерного распределения сдвиговых напряжений в рабочей части образцов. Анизотропия свойств и особенности строения слоистых композиционных материалов способствуют, как правило, существенной неоднородности напряженно-деформированного состояния в рабочей части образцов и наличию концентраторов напряжений на границе образца с испытательной оснасткой. Эта проблема усугубляется при экспериментальном определении прочностных характеристик современных ПКМ на основе высокомодульных или высокопрочных углеродных волокон. Как отмечено в работах [4, 5, 7], для испытаний композитных материалов с укладкой $[\pm 45^\circ]_S$, где характеристики материала зависят от свойств не только матрицы, но и волокон (в отличие от однонаправленных образцов), а сдвиговая прочность в несколько раз превышает межслойную, существующие методы испытаний на сдвиг не гарантируют разрушение образцов в рабочей зоне от чистого сдвига в плоскости слоев.

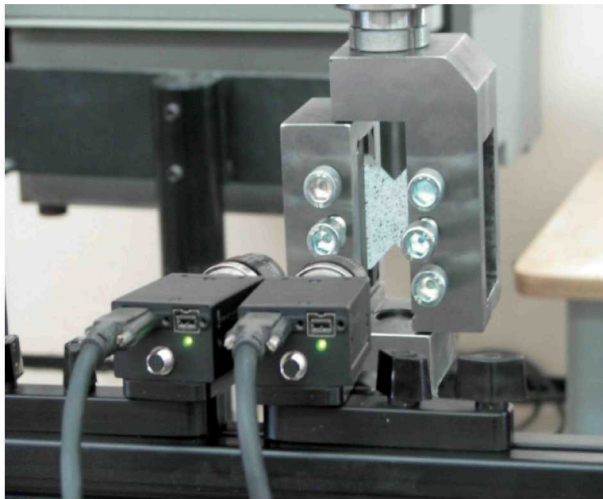


Рис. 1. Процесс измерения деформаций оптической системой VIC-3D

Fig. 1. Process of strain measurement with the VIC-3D optical system

Цель работы — проведение сравнительного анализа значений сдвиговых характеристик современных ПКМ на основе углеродных волокон, полученных в результате применения различных методов испытаний. Определены стандарты, позволяющие максимально реализовать в образце состояние «чистого» сдвига, когда влиянием других компонент нормальных и касательных напряжений можно пренебречь, а также обеспечивающие наиболее равномерное распределение сдвиговых напряжений в рабочей части образца.

Реализация поставленной цели требовала определения напряженно-деформированного состояния (НДС) в образцах. На начальном этапе проводили расчет НДС для выбора рациональных параметров образцов и исследовали влияние геометрических размеров рабочей зоны образца в

рамках применяемого стандарта, необходимость наличия накладок, их толщины и жесткости материала на распределение напряжений. Для этого был использован метод конечных элементов (МКЭ) в среде NX/Nastran, при этом при моделировании НДС исследуемых образцов и защитных накладок выбран твердотельный объемный элемент SOLID.

Расчетные значения прочностных и упругих характеристик слоистого пакета, имеющего схему армирования, отличающуюся от однонаправленной, находили по свойствам монослоя на основе классической теории ламинатов [8, 9]. При этом на основании критерия прочности Хилла определяли комбинацию средних напряжений, при которой в слое происходит разрушение матрицы от поперечных и сдвиговых напряжений (значения напряжений потери монолитности слоистого пакета). При разрыве волокон монослой считается полностью разрушенным и несущая способность пакета исчерпывается (значения предела прочности слоистого пакета).

Модуль сдвига определяли при помощи тензорезисторов, наклеенных в центре образца под углом 45° к главным осям координат, а для измерения распределения деформаций и перемещений на поверхности образцов методом численной корреляции цифровых изображений использовали оптическую систему VIC-3D (рис. 1).

Оптические методы измерения деформаций на основе численной корреляции изображения — наиболее эффективный инструмент для отработки методик прочностных испытаний образцов и конструкций, обеспечивающий визуализацию с высокой разрешающей способностью области распределения деформаций по всему участку рабочей зоны образцов, а также фиксацию процесса изменений деформаций в процессе нагружения [10 – 13].

Классификация наиболее широко применяемых методов и стандартов для экспериментального определения прочностных и упругих характеристик ПКМ при сдвиге в плоскости листа

Classification of the most widely applied methods and standards for experimental definition of strength and elastic characteristics of CFRP in the in-plane shear

Методы испытаний	Стандарты
Перекашивание пластины в четырехзвеннике (Picture Frame Shear)	ГОСТ 24778, ASTM D2719, DIN 53399-2
Перекашивание пластины с V-образным вырезом (метод Иосипеску — Iosipescu Shear)	ГОСТ Р 567990, ASTM D5379M
Перекашивание одной узкой полосы (Two-Rail Shear)	ASTM D4255, JIS K7079
Перекашивание двух узких полос (Three-Rail Shear)	ГОСТ Р 50578, ASTM D4255, JIS K7079
Перекашивание пластины с V-образным вырезом (V-Notch Rail Shear test)	ASTM D7078, ГОСТ Р 57207, JIS K7079-2
Растяжение анизотропной полосы, армированной слоями ±45° (±45° Tensile Shear)	ГОСТ 32658, ASTM D3518, ISO 14129, prEN 6031, DIN 65466, SACMA SRM 7, JIS K7079
Кручение пластины с четырьмя точками приложения (Four-Point Shear)	ASTM D3044, ISO 15310, JIS K 7079

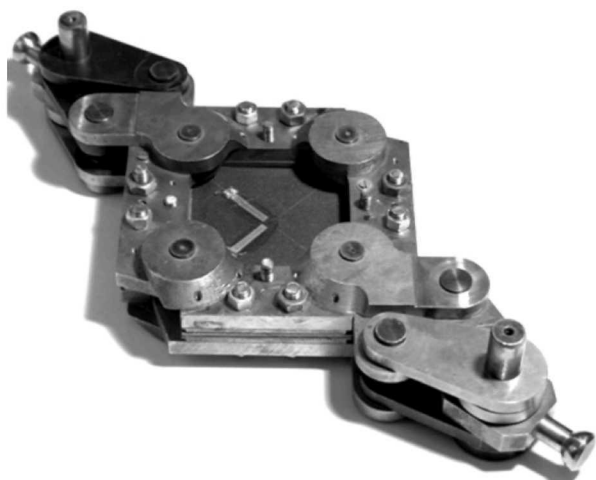


Рис. 2. Шарнирный четырехзвенник с образцом

Fig. 2. Four-bar linkage with the specimen

Объектом исследования являлись плоские углепластиковые образцы толщиной от 1,3 до 4,1 мм со схемой армирования $[\pm 45^\circ]_S$, отформованные в автоклаве из препрегов П-4УТ 3692, П-4УТ 3750, Porcher-3692/ВСЭ 20 и ВКУ-25.

Экспериментальные результаты определения прочностных и упругих характеристик углепластиков при сдвиге в плоскости листа получали с использованием различных наиболее широко применяемых на практике стандартов испытаний (см. таблицу).

Метод перекашивания пластины в четырехзвеннике (Picture Frame Shear)

Метод позволяет экспериментально определять сдвиговые характеристики композитов путем перекашивания образца с квадратным рабочим участком, жестко закрепленного в шарнирной раме (рис. 2).

Способ нагружения при помощи шарнирного четырехзвенника — первый стандартизованный метод экспериментального определения сдвиговых характеристик композитов (ASTM D2719, DIN 53399-2, ГОСТ 24778). Этот метод был наиболее востребован на ранних этапах исследований композиционных материалов, когда отсутствовали другие методы испытаний на сдвиг [14]. Его популярность резко снизилась с введением в экспериментальную практику метода перекашивания одной или двух узких полос и метода Иосипеску. В работах [1, 14, 15] подробно описаны достоинства и недостатки первого метода. Отмечается наличие неравномерного НДС в рабочей части образца с явно выраженной концентрацией деформаций и напряжений в углах. В зонах кромок рабочей части образца, помимо касательных, присутствуют и нормальные напряжения.

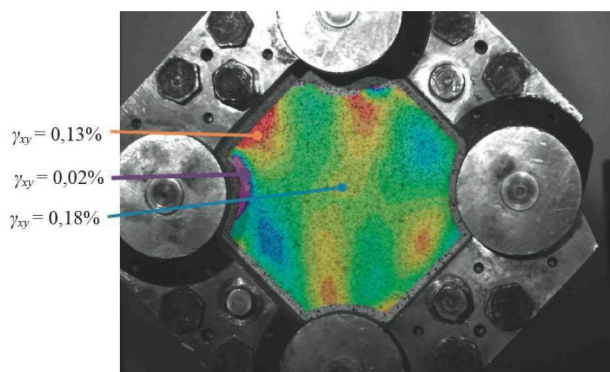


Рис. 3. Распределения сдвиговых деформаций в образце с размером рабочей зоны $a = 100$ мм, полученные оптической системой VIC-3D

Fig. 3. Distribution of shear strains in the specimen with the size of the working area $a = 100$ mm determined by the VIC-3D optical system



Рис. 4. Характер разрушения образца после испытаний в четырехзвеннике

Fig. 4. Mode of the specimen failure after the testing in the four-bar linkage

Образец, нагруженный таким образом, не находится в состоянии чистого сдвига, и значения модуля не могут быть определены с достаточной степенью достоверности из-за неоднородности распределения сдвиговых напряжений в рабочей зоне. Как отмечено в работе [16], условием чистого сдвига служит не равенство деформаций, а равенство по модулю растягивающих и сжимающих напряжений вдоль диагоналей, поэтому данный метод корректен только в случае равенства модулей упругости в направлениях диагоналей квадрата, что практически нереализуемо из-за различия жесткостных характеристик углепластиков при растяжении и сжатии.

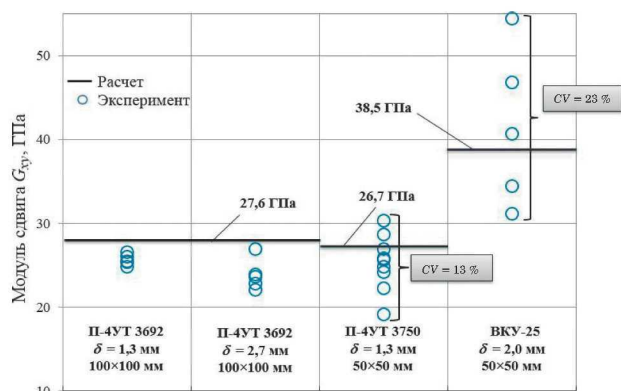


Рис. 5. Результаты определения модуля сдвига в шарнирном четырехзвеннике (ГОСТ 24778)

Fig. 5. Results of determining the shear modulus in the four-bar linkage (GOST 24778)

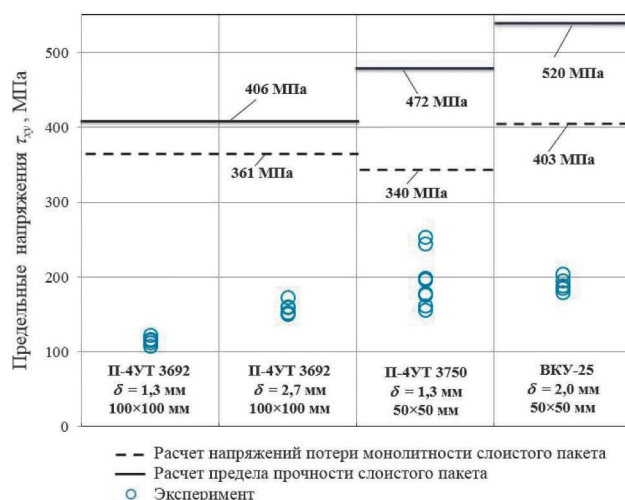


Рис. 6. Результаты определения сдвиговой прочности в шарнирном четырехзвеннике (ГОСТ 24778)

Fig. 6. Results of determining the shear strength in the four-bar linkage (GOST 24778)

Были проведены испытания образцов на определение сдвиговых свойств углепластиков П-4УТ 3692, П-4УТ 3750 и ВКУ-25 со схемами армирования $[\pm 45^\circ]_6$ и $[\pm 45^\circ]_{12}$. Образцы изготавливали согласно ГОСТ 24778 с размерами рабочей зоны $a = 50$ и $a = 100$ мм.

Полученные при нагружении значения сдвиговых деформаций подтвердили неоднородность НДС для данного типа образцов и наличие концентрации сдвиговых деформаций на кромках образца и особенно — в углах рабочей зоны (рис. 3).

Разрушение таких образцов, как правило, происходило с образованием диагональной трещины, развитие которой начиналось из угла рабочей зоны (рис. 4).

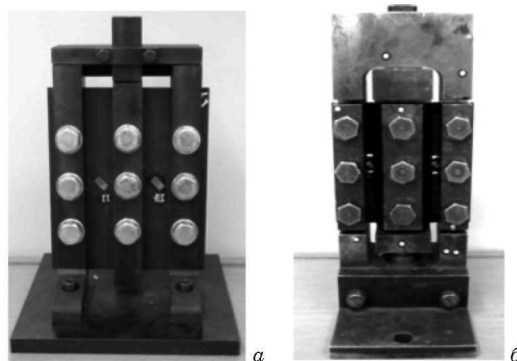


Рис. 7. Приспособления и образцы для испытаний на сдвиг перекашиванием двух узких полос: *a* — по ASTM D4255; *б* — по ГОСТ Р 50578

Fig. 7. Fixtures and specimens for shear testing by distortion of two narrow strips: *a* — according to ASTM D4255; *b* — according to GOST R 50578

В результате испытаний образцов из углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$, получены значения модуля сдвига и предела прочности (рис. 5 и 6).

Следует отметить, что неоднородность НДС в рабочей зоне в процессе нагружения образцов в четырехзвеннике приводила к преждевременному разрушению при напряжениях материала, существенно меньших не только расчетных значений предела прочности слоистого пакета, но и напряжений потери монолитности. Неизбежная неоднородность в рабочей зоне образца также может быть связана с неравномерной передачей усилий растяжения или сжатия на образец при проведении испытаний. При определении модуля сдвига в ряде случаев наблюдался значительный разброс экспериментальных значений, при этом коэффициент вариации (CV) для отдельных партий образцов превышал 10 %.

Таким образом, метод перекашивания пластины в шарнирном четырехзвеннике не может быть использован для достоверного определения сдвиговых характеристик современных углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$.

Перекашивание двух узких полос (Three-Rail Shear)

Данный метод предполагает крепление плоского прямоугольного образца болтами по трем направляющим. Образец нагружается по средней направляющей приспособления, вследствие чего в его двух рабочих областях, представляющих собой относительно узкие полосы, возникают сдвиговые напряжения τ_{xy} . Нагрузка передается через нагружающий блок приспособления, соединенный со средней полосой. При проведении испытаний по этому методу чаще всего используют два стандарта: ГОСТ Р 50578 и ASTM D4255 (ме-

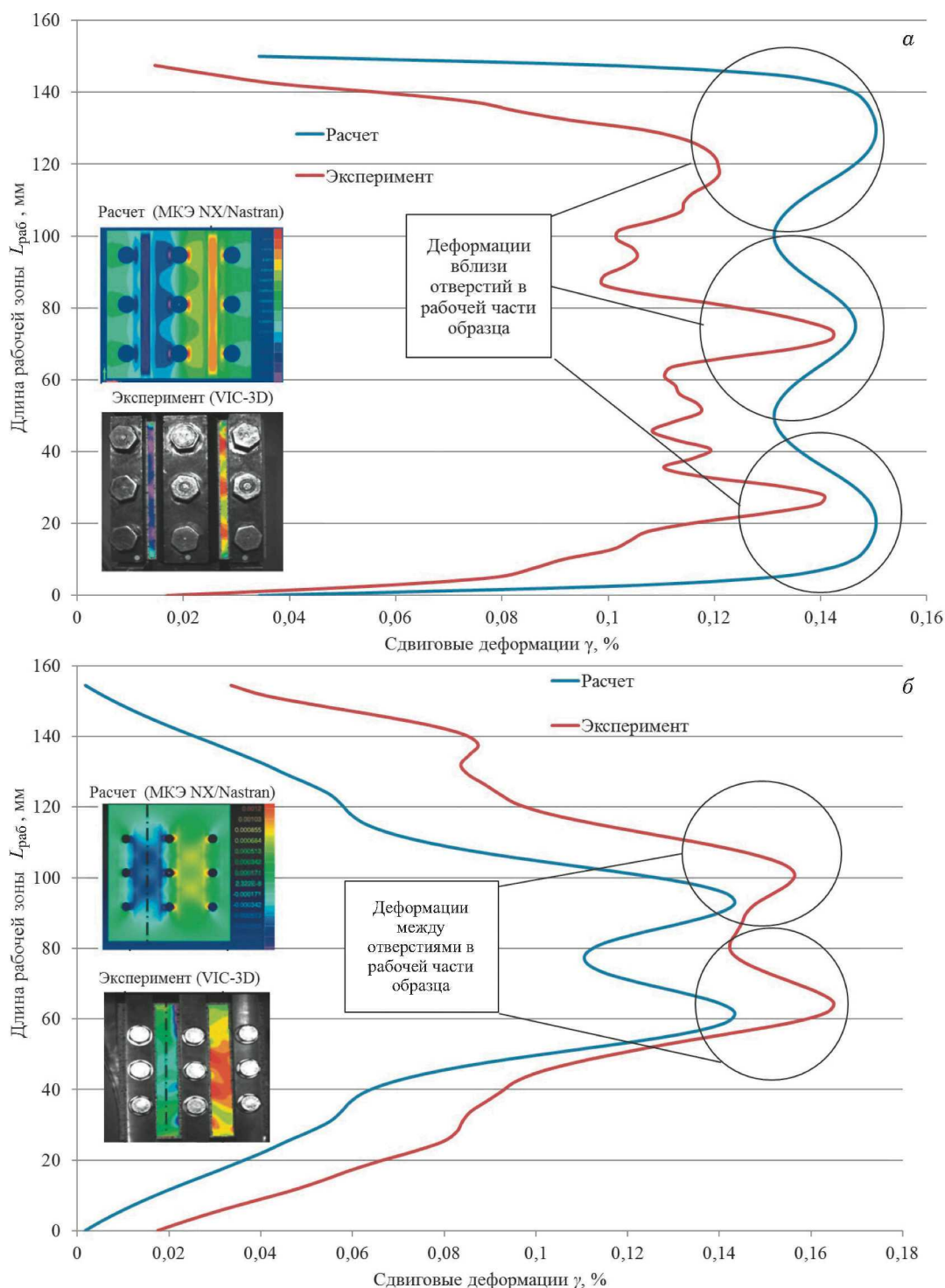


Рис. 8. Распределение сдвиговых деформаций по длине рабочей зоны образца согласно ГОСТ Р 50578 (а) и ASTM D4255 (б)

Fig. 8. Distribution of shear strains along the length of the specimen working area according to GOST R 5057 (a) and ASTM D4255 (b)

тод В). В этих стандартах схемы нагружения одинаковы (рис. 7), а размеры образцов отличаются друг от друга.

Если в ASTM D4255 размеры перекашиваемых полос, которые являются рабочим участком

образца, составляют 160×25 мм, то в стандарте ГОСТ Р 50578 — 150×10 мм. Кроме того, ГОСТ Р 50578 однозначно предписывает наличие стеклопластиковых накладок в местах болтового соединения испытательной оснастки с об-

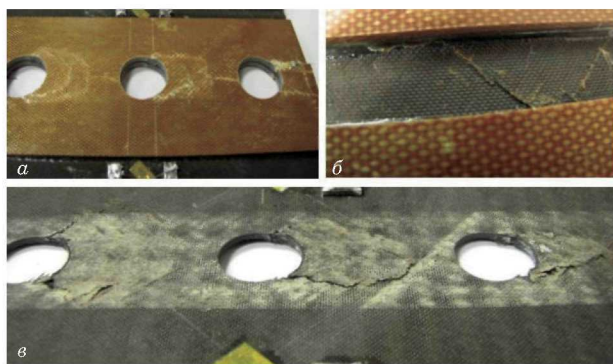


Рис. 9. Виды разрушения образцов, испытанных по методу перекашивания двух узких полос: *a* — смятие центральных крепежных отверстий образца по ГОСТ Р 50578; *b* — растрескивание материала в рабочей области образца по ГОСТ Р 50578; *c* — смятие и растрескивание центральных крепежных отверстий образца по ASTM D4255

Fig. 9. Types of the specimen failure tested by distortion of two narrow strips: *a* — bearing of the central fixing openings of test specimen in accordance with GOST R 50578; *b* — cracking of material in gage area of test specimen in accordance with GOST R 50578; *c* — bearing and cracking of the central fixing openings of test specimen on ASTM D4255

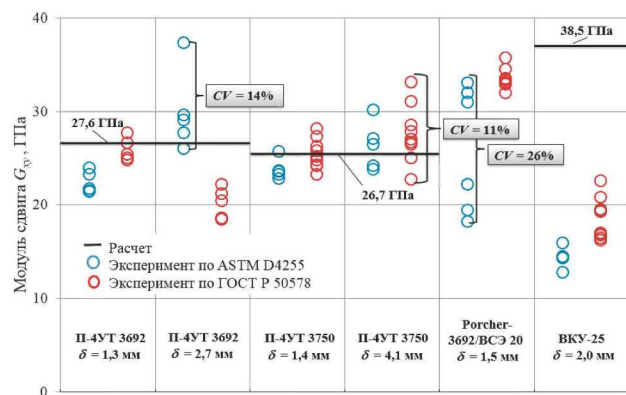


Рис. 10. Результаты определения модуля сдвига перекашиванием двух узких полос

Fig. 10. Results of determining the shear modulus by distortion of two narrow strips

разцом, а в ASTM D4255 они не предусмотрены. Учитывая негативное влияние отверстий болтового крепежа на равномерность распределения сдвиговых деформаций в рабочей зоне образца [17, 18], отсутствие накладок может существенно сказаться на результатах испытаний.

Проведенный анализ методом конечных элементов показал, что в рабочей зоне образцов (перекашиваемые полосы) не наблюдается однородного распределения сдвиговых напряжений и деформаций, что затем было подтверждено экспериментальными измерениями деформаций с помощью оптической установки VIC-3D (рис. 8). Кроме того, в процессе испытаний отдельных об-

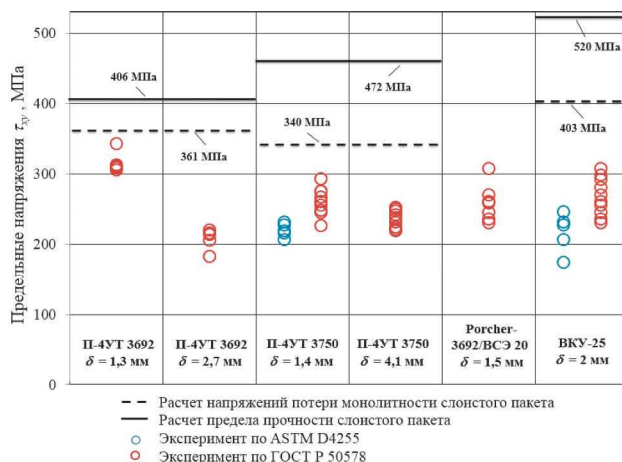


Рис. 11. Результаты определения сдвиговой прочности перекашиванием двух узких полос

Fig. 11. Results of determining the shear strength by distortion of two narrow strips

разцов происходило частичное разрушение в центральных крепежных отверстиях в виде смятия и растрескивания материала, что свидетельствует о значительном влиянии этих отверстий на распределение сдвиговых деформаций и напряжений в рабочей зоне образцов (рис. 9).

Следует отметить, что неоднородность сдвиговых деформаций и напряжений в рабочей зоне образцов, вызванная наличием концентраторов напряжений от крепежных отверстий, существенно сказалась на результатах экспериментального определения модуля и предела прочности углепластиков при сдвиге в плоскости листа.

Полученные при испытаниях образцов из различных углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$, значения модуля сдвига имели значительный разброс, при этом величина коэффициента вариации в одной из партий образцов достигала 26 %, что является неприемлемым для достоверного определения этого параметра (рис. 10).

Экспериментальные значения разрушающих напряжений углепластиков так же, как и в случае испытаний по методу перекашивания пластины в четырехзвеннике (Picture Frame Shear), были существенно ниже не только расчетных пределов прочности слоистого пакета, но и напряжений потери монолитности (рис. 11). При этом для всех исследуемых углепластиков результаты определения сдвиговой прочности при испытаниях образцов, изготовленных по ГОСТ Р 50578, были существенно выше, чем при испытаниях образцов, полученных по ASTM D4255.

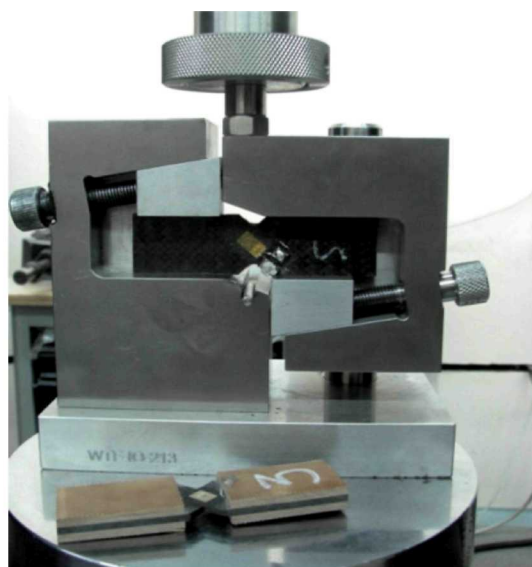


Рис. 12. Приспособление Wyoming shear-test fixture с образцом согласно ASTM D5379

Fig. 12. Wyoming shear-test fixture with the specimen according to ASTM D5379

Перекашивание пластины с V-образным вырезом — метод Иосипеску (Iosipescu Shear)

Метод предложен в 1967 г. [19] и сначала использовался для определения сдвиговой прочности изотропных и однородных материалов, таких как металлы. Испытательный образец — прямоугольная пластина с расположенными на противоположных торцах V-образными вырезами под углами 90° . С середины 1980-х годов [20, 21] этот метод был адаптирован для испытаний образцов из композиционных материалов и разработана соответствующая оснастка для испытаний Wyoming shear-test fixture (рис. 12), что способствовало стандартизации метода (ASTM D5379–93). На сегодняшний день существуют несколько стандартов на основе метода Иосипеску, в том числе ASTM D5379 и ГОСТ Р 56799–2015, которые наиболее широко используют в практике испытаний композитов при сдвиге в плоскости листа.

Тем не менее во многих исследованиях установлено, что данный метод испытаний далеко не для всех композиционных материалов и схем армирования слоев обеспечивает равномерное распределение сдвиговых напряжений в рабочей части образца [18, 22]. В [23] указано на наличие межслоевых деформаций в образце, которые могут оказывать критическое влияние на характер разрушения. Отмечено [24], что воздействие испытательной оснастки вызывает боковую неустойчивость и возникновение нежелательных

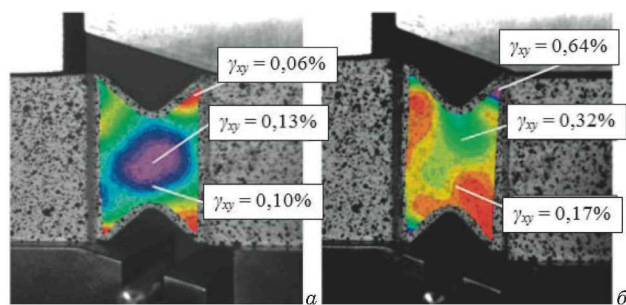


Рис. 13. Распределение сдвиговых деформаций в образце из углепластика ВКУ-25 по ASTM D5379 при нагрузках: а — $P = 0,69$ кН ($P = 0,11P_{\text{раз}}$); б — $P = 4,40$ кН ($P = 0,70P_{\text{раз}}$)

Fig. 13. Distribution of shear strains in the specimen from VKU-25 CFRP according to ASTM D5379 at the following loads: а — $P = 0.69$ kN ($P = 0.11P_{\text{failure}}$); б — $P = 4.40$ kN ($P = 0.70P_{\text{failure}}$)

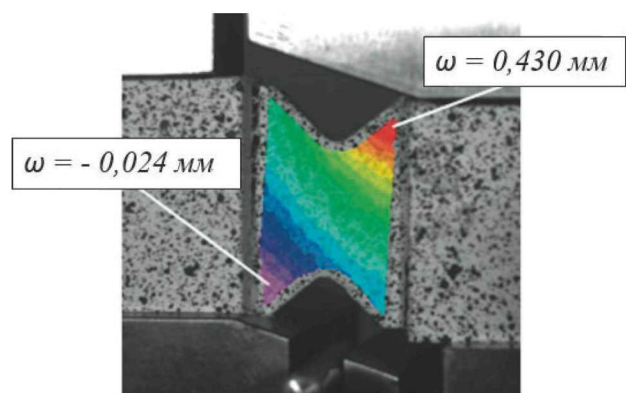


Рис. 14. Распределение перемещений в образце в трансверсальной плоскости из углепластика ВКУ-25 по ASTM D5379 при нагрузке $P = 4,40$ кН ($P = 0,70P_{\text{раз}}$)

Fig. 14. Distribution of displacements in the specimen from VKU-25 CFRP in the transversal plane according to ASTM D5379 at the load $P = 4.40$ kN ($P = 0.70P_{\text{failure}}$)

эффектов в процессе нагружения образца. В исследованиях, выполненных в Wyoming Test Fixtures, Inc. [25], рекомендуется использовать метод Иосипеску только для определения сдвиговых свойств однонаправленного композита. Для разрушения композиционных образцов, армированных под различными углами, с более высокими сдвиговыми прочностными свойствами требуется большая нагрузка, что может привести к разрушению торцов в зоне воздействия испытательной оснастки на образец.

В данной работе в процессе испытаний образцов, изготовленных по стандарту ASTM D5379, из углепластиков П-4УТ 3692, П-4УТ 3750 и ВКУ-25 со схемами армирования $[\pm 45^\circ]_6$; $[\pm 45^\circ]_{12}$ и $[\pm 45^\circ]_{18}$ установлено, что на начальном этапе их нагружения при относительно небольших значениях нагрузки максимальные сдвиговые де-

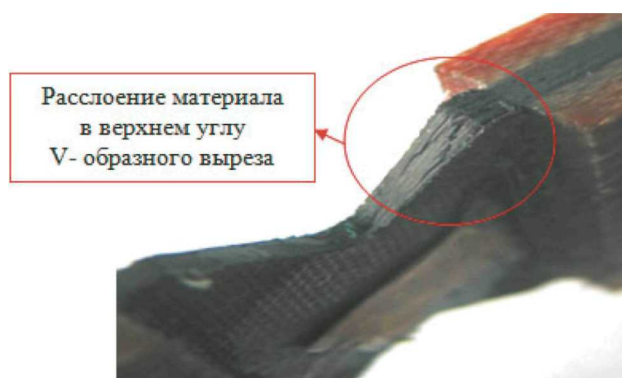


Рис. 15. Характер разрушения образца после испытания по ASTM D 5379

Fig. 15. Mode of the specimen failure after the testing according to ASTM D 5379

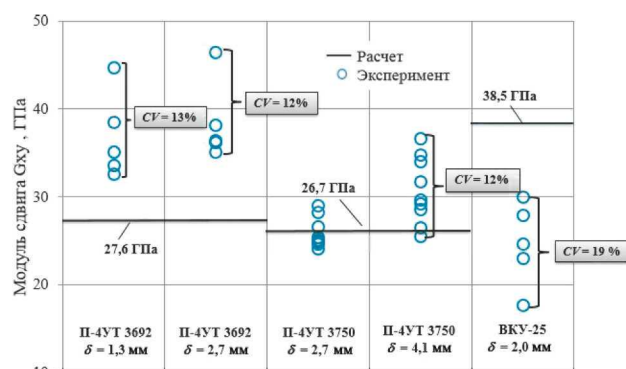


Рис. 16. Результаты определения модуля сдвига по методу Иосипеску

Fig. 16. Results of determining the shear modulus by the Iosipescu method

формации и соответственно напряжения возникали в рабочем участке, т.е. в области между V-образными вырезами. Однако с ростом нагрузки зона максимальных деформаций сместилась в углы V-образных вырезов, примыкающих к торцам образца, как показано на рис. 13. Кроме того, воздействие испытательной оснастки приводило к «скручиванию» образцов, что можно проследить по распределению перемещений в трансверсальной плоскости (рис. 14), с последующим расслаиванием материала в области торцов. Характер разрушения образцов представлен на рис. 15.

Неоднородность НДС при сдвиге в рабочей части образцов из углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$, а также выявленная оптическим методом концентрация напряжений в углах переходной зоны вблизи нагрузочных пластин существенно повлияли на результаты испытаний по методу Иосипеску. Экспериментальные значения модуля и предела прочности показаны на рис. 16 и 17.

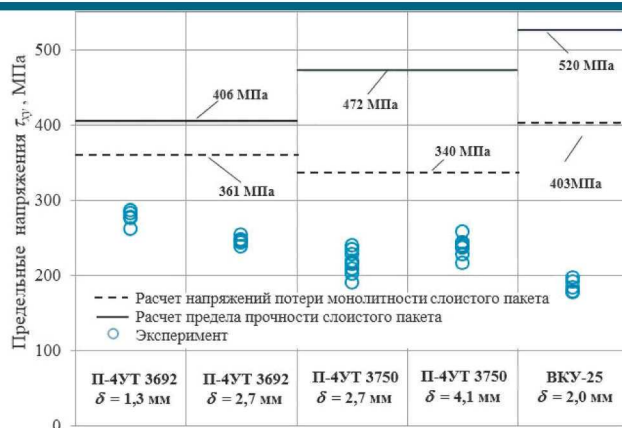


Рис. 17. Результаты определения прочности сдвига по методу Иосипеску

Fig. 17. Results of determining the shear strength by the Iosipescu method

Значения модуля сдвига G_{xy} , определенные с использованием тензорезисторов, имеют большой разброс. При этом средние его значения для партий образцов из препрегов П-4УТ 3692 и П-4УТ 3750 существенно превышают расчетные, а средний модуль образцов из углепластика ВКУ-25 толщиной 2,0 мм на 36 % ниже расчетного значения.

Неоднородность НДС и выявленная концентрация напряжений в углах переходной зоны углепластиковых образцов со схемами армирования $[\pm 45^\circ]_S$ существенно повлияли на результаты экспериментального определения предела прочности τ_{xy} по стандарту ASTM D5379. Полученные значения разрушающих сдвиговых напряжений были значительно ниже не только расчетных значений предела прочности слоистого пакета, но и напряжений потери монолитности (см. рис. 17).

Перекашивание пластины с V-образным вырезом — ASTM D7078 (V-Notch Rail Shear test)

Как отмечено выше, применение метода Иосипеску для испытаний на сдвиг композитов ограничивает величина нагрузки, которая прикладывается через опорные торцы образца и может приводить к локальным разрушениям. Для однонаправленных композитов сдвиговая прочность в плоскости имеет относительно низкие значения ($\tau_{xy} < 100$ МПа), поэтому нагружение торца образца из такого материала обычно не представляет никаких проблем. Если композиционные материалы армированы под различными углами, например, $\pm 45^\circ$, их сдвиговая прочность значительно выше ($\tau_{xy} = 400 - 500$ МПа) и провести корректные испытания, используя способ приложения нагрузки на торец, часто бывает невозможно.

Стандарт ASTM D7078 на основе метода перекашивания пластины с V-образной проточкой — последний из ASTM для определения прочности и жесткости композиционных материалов при сдвиге. По существу он представляет собой комбинацию двух методов: Иосипеску — Iosipescu Shear (ASTM D5379) и «перекашивание одной узкой полосы» — Two-Rail Shear (ASTM D4255). При этом сделана попытка объединить достоинства и устранить недостатки каждого из этих методов [26, 27].

Разработчики метода преднамеренно увеличили ширину образца по сравнению с образцом по методу Иосипеску (ASTM D5379M), чтобы обеспечить большую зону равномерных сдвиговых напряжений между проточками. Нагрузка передается через боковые поверхности так же, как и в стандарте ASTM D4255. Захватное устройство предусматривает две пары прижимных пластин и фиксирующие винты. В то же время отверстия в данном образце отсутствуют, что устраняет вероятность возникновения соответ-

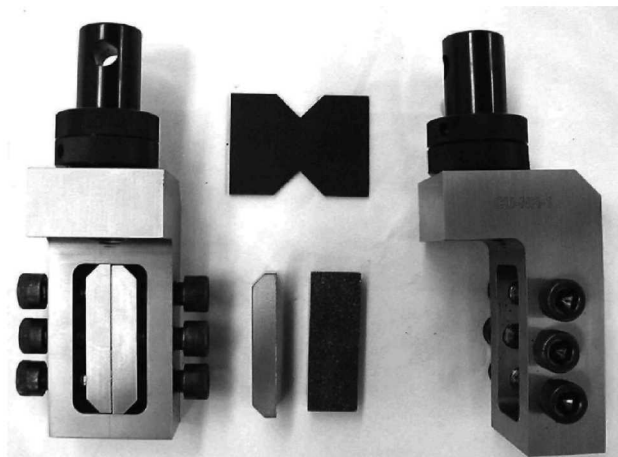


Рис. 18. Испытательная оснастка и образец по стандарту ASTM D 7078

Fig. 18. Test tooling and the specimen according to ASTM D 7078

ствующих концентраций напряжений. Образец и оснастка для испытаний показаны на рис. 18.

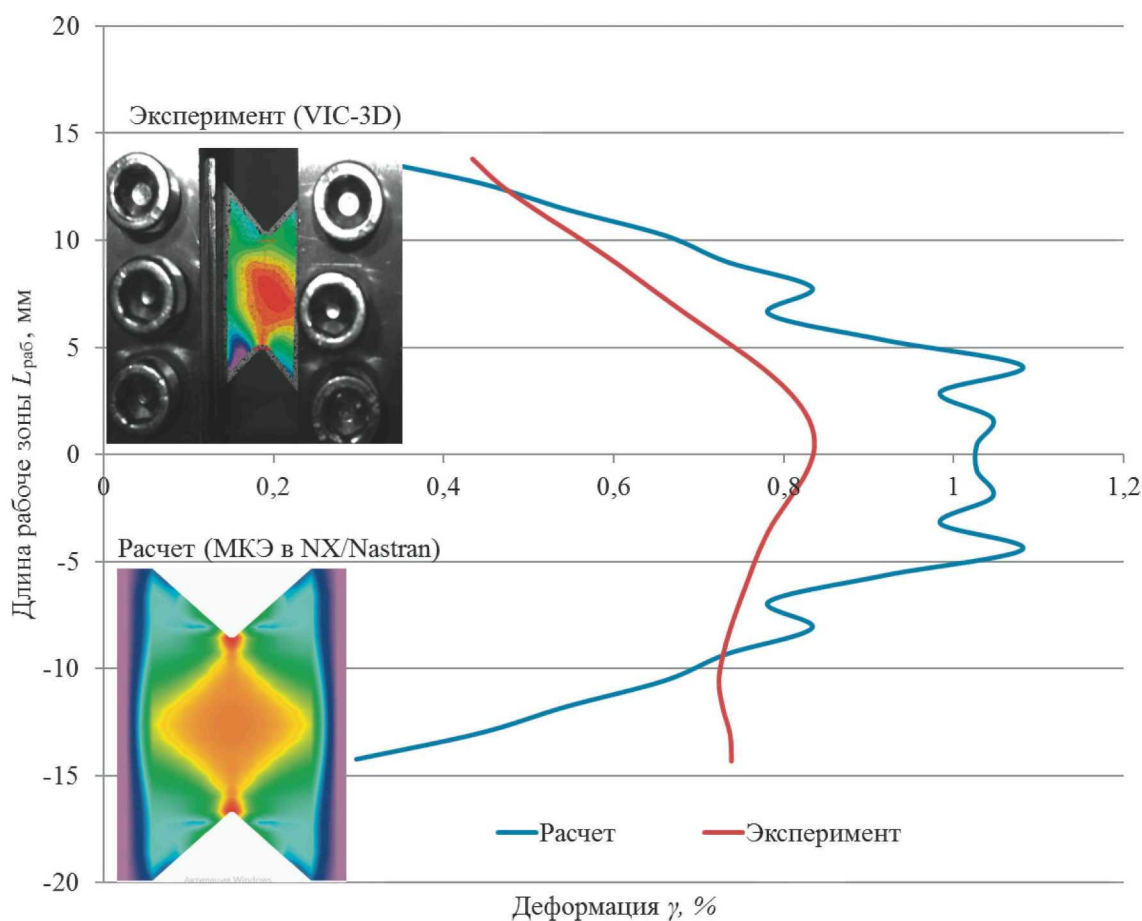


Рис. 19. Распределение сдвиговых деформаций по длине рабочей зоны образца, изготовленного по стандарту ASTM D7078 из углепластика ВКУ-25

Fig. 19. Distribution of shear strains along the length of the working area of the specimen fabricated from VKU-25 CFRP according to ASTM D7078

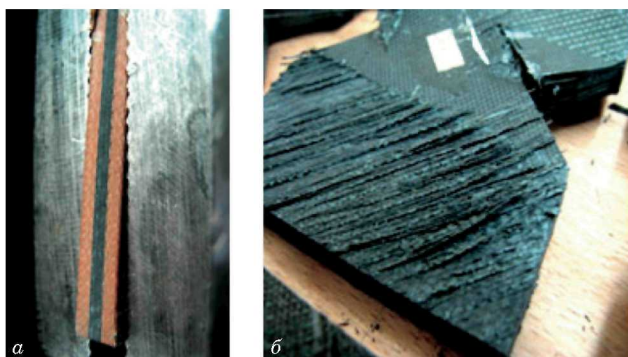


Рис. 20. Виды разрушения образцов, испытанных по методу перекашивания пластины с V-образным вырезом: *a* — «выползание» образца из зажимных губок; *б* — характер разрушения образца без защитных накладок

Fig. 20. Failure types of the specimens tested by the V-notch plate distortion: *a* — “sliding” of the specimen out of the clamping jaws; *b* — failure mode of the specimen without edge molding

В ряде работ, например, [25, 28, 29] утверждается, что использование данного образца с V-образной проточкой уменьшает концентрации напряжений около нагрузочных пластин и позволяет достичь относительно однородного распределения сдвиговых напряжений в рабочей зоне даже при нагружении образцов из композитов с более высокими значениями сдвиговой прочности.

Результаты расчета и экспериментального определения НДС образцов, изготовленных по стандарту ASTM D7078 из углепластиков Porcher-3692/BCЭ 20 и ВКУ-25 и армированных слоями $\pm 45^\circ$, полученные в данной работе, показали, что максимальные сдвиговые деформации возникали в рабочей зоне образца между проточками (рис. 19). Однако в процессе испытаний при достижении нагрузки, близкой к разрушающей, происходило «выползание» образца из зажимных губок из-за наличия крутящего момента в плоскости образца (рис. 20, *a*). В этом случае зона максимальных деформаций могла смещаться к одному из краев рабочего участка (вершине V-образного выреза), в то время как на противоположной стороне рабочего участка фиксировались минимальные деформации. При этом разрушение образцов, как правило, происходило в виде трещины, распространяющейся от вершины V-образного выреза, как показано на рис. 20, *б*.

Полученные в результате испытаний по стандарту ASTM D7078 образцов из углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$, значения модуля и предела прочности показаны на рис. 21. Следует отметить, что неравномерность распределения НДС в рабочей зоне образцов была заметно ниже, чем при испытаниях по другим стандартам, но тем не менее негативно влияла на ре-

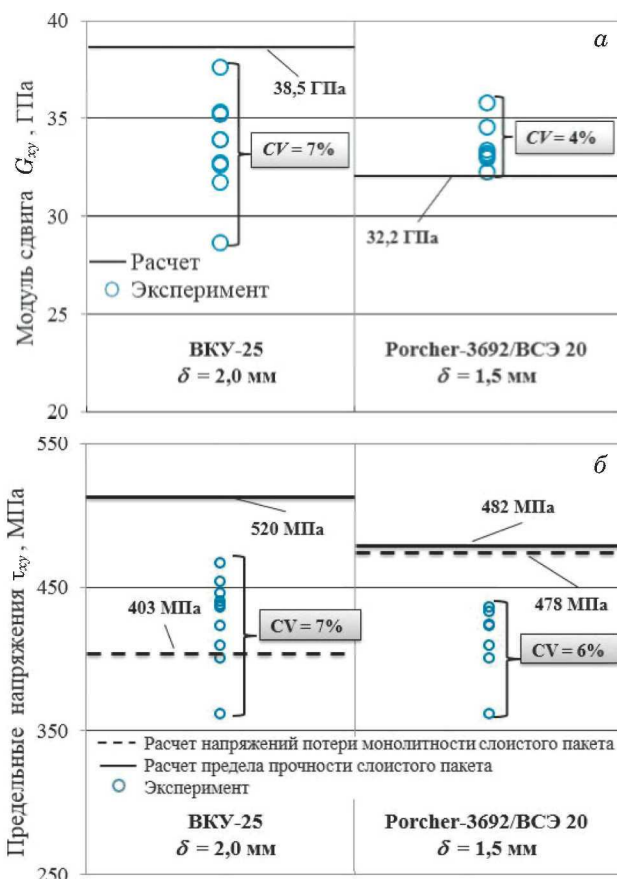


Рис. 21. Результаты определения модуля сдвига (*a*) и прочности сдвига (*б*) по ASTM D 7078

Fig. 21. Results of determining the shear modulus according (*a*) and strength according (*b*) to ASTM D 7078

зультаты экспериментального определения модуля и предела прочности углепластиков при сдвиге в плоскости листа.

Сравнительный анализ результатов экспериментального определения различными методами сдвиговых характеристик углепластиков

Выполненный в данной работе значительный объем испытаний образцов, изготовленных из четырех материалов в соответствии с требованиями наиболее распространенных стандартов, позволил провести сравнительный анализ достоверности различных методов определения прочности на сдвиг в плоскости листа углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$.

На рис. 22 представлены результаты экспериментального определения сдвиговой прочности углепластиков различными методами, которые нормализованы к расчетным значениям предела прочности слоистого пакета (значениям предельных напряжений, при которых происходит разрыв волокон хотя бы в одном из слоев, что

считается полным исчерпанием несущей способности слоистого пакета).

Проведенный анализ влияния методов испытаний и соответствующих им стандартов на достоверность определения сдвиговых свойств высокомолекулярных углепластиков показал, что значения прочности, наиболее близкие к прогнозируемым, получены на образцах, выполненных по стандарту ASTM D7078 на основе метода перекашивания пластины с V-образной проточкой. В то же время методы перекашивания пластины в шарнирном четырехзвеннике (ГОСТ 24778; ASTM D 2719) и Иосипеску (ASTM D 5379 и ГОСТ Р 56799) однозначно не могут быть использованы для достоверного определения прочностных характеристик при сдвиге современных углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$.

Выводы

Проведены испытания по различным методам на сдвиг в плоскости листа 125 плоских образцов, изготовленных из четырех углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$.

Установлено, что ни один из рассмотренных в данной работе стандартизованных методов не обеспечивает равномерного распределения сдвиговых напряжений в рабочей зоне испытываемого образца. Более того, в процессе испытаний всеми используемыми методами выявлены разного рода зоны концентраций напряжений: зоны, прилегающие к отверстиям; зоны контакта с металлической испытательной оснасткой при передаче усилий на образец; зоны, прилегающие к вершинам V-образной проточки. Величины деформаций и напряжений в таких зонах, как правило, существенно превышали однородное НДС в рабочей зоне, что приводило к преждевременному разрушению образцов. В результате этого полученные значения разрушающих сдвиговых напряжений углепластиковых образцов со схемами армирования $[\pm 45^\circ]_s$, определенные в процессе испытаний, часто были существенно ниже не только расчетных значений предела прочности, но и напряжений потери монолитности слоистого пакета, прогнозируемых по свойствам монослоя на основе классической теории ламинатов.

Неоднородность НДС в рабочей зоне образцов существенно влияла и на точность определения упругих характеристик при сдвиге. В связи с тем, что модуль сдвига определяли при помощи тензорезисторов, покрывающих сравнительно небольшую площадь образца, область измерений могла оказаться как в зоне максимальных, так и минимальных деформаций. Вследствие этого значения модуля сдвига, определенные с использованием тензорезисторов, характеризовались большим разбросом. При этом средние значения

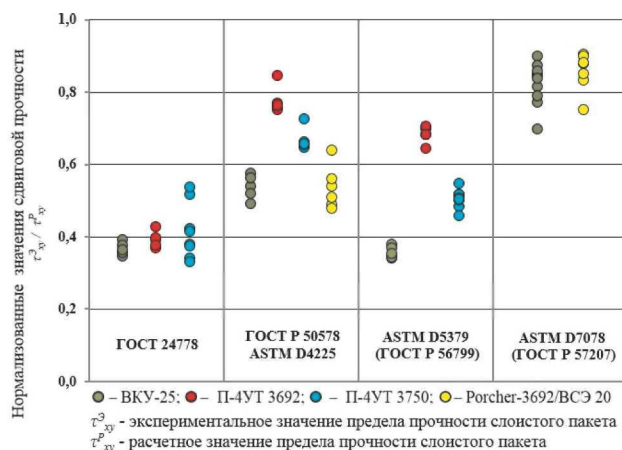


Рис. 22. Нормализованные значения сдвиговой прочности, определенные различными методами

Fig. 22. Normalized values of shear strength determined by various methods

модуля сдвига для различных партий образцов могли как превышать расчетные значения, так и быть ниже их.

Наиболее высокие значения предела прочности при сдвиге в плоскости листа были получены на образцах, испытанных по стандарту ASTM D7078 на основе метода перекашивания пластины с V-образной проточкой. Методы перекашивания пластины в шарнирном четырехзвеннике (ГОСТ 24778; ASTM D2719) и Иосипеску (ASTM D5379 и ГОСТ Р 56799) не рекомендуются для достоверного определения прочностных характеристик при сдвиге современных углепластиков, армированных слоями $\pm 45^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Tarnopolskiy Yu. M., Kintsis T. Ya. Static test methods for reinforced plastics. 3rd edition. — Moscow: Khimiya, 1981. — 272 p. [in Russian].
2. Adams D. F. A comparison of shear test methods. Composites World. 2009. <https://www.compositesworld.com/articles/a-comparison-of-shear-test-methods>
3. Adams D. F. V-notched shear testing of composites. Composites World. 2015. <https://www.compositesworld.com/articles/v-notched-shear-testing-of-composites>
4. Arnautov A., Bax T. Determination of in-plane shear characteristics of composite materials with $[\pm 45^\circ]$ layup / Mekh. Kompozit. Mater. 1996. Vol. 32. N 2. P 256 – 264 [in Russian].
5. Popov A. G., Matyushevsky N. V. Abstracts of the XX International scientific and technical conference “Structures and technologies of production from nonmetallic materials”. — Obninsk, 2013. P. 146 – 148 [in Russian].
6. Park S. Y., Choi W. J. Review of material test standardization status for the material qualification of laminated thermosetting composite structures / J. Reinforced Plast. Composites. 2020. Vol. 40. N 5 – 6. P. 235 – 258. DOI: 10.1177/0731684420958107
7. Taheri-Behrooz F., Moghaddam H. S. Nonlinear numerical analysis of the V-notched rail shear test specimen / Polymer Testing. 2018. Vol. 65. P. 44 – 53. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.11.008

8. **Alfutov N. A., Zinoviev P. A., Popov B. G.** Calculation of multilayered plates and shells. — Moscow: Mashinostroenie, 1984. — 264 p. [in Russian].
9. **Polovyi A. O., Lisachenko N. G.** Approximation of non-linear in-plane shear stress-strain diagrams of unidirectional and cross-ply reinforced polymer matrix composites / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2022. Vol. 88. N 4. P. 48 – 57 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-4-48-57
10. **Ilichev A. V., Gubin A. M., Akmeev A. R., Ivanov N. V.** Definition of area of the maximum shear deformations for CFRP samples on Iosipescu method, with use of optical system of measurements / *Tr. VIAM.* 2018. N 6(66). P. 99 – 109 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-99-109
11. **Tan W., Falzon B. G.** Modelling the nonlinear behaviour and fracture process of AS4/PEKK thermoplastic composite under shear loading / *Compos. Sci. Technol.* 2016. Vol. 126. P. 60 – 77. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.02.008
12. **An Q., Merzkirch M., Forster A.** Characterizing Fiber Reinforced Polymer Composites Shear Behavior with Digital Image Correlation. — American Society for Composites. 33rd Technical Conference Proceedings. — Seattle, 2018. DOI: 10.12783/ASC33/25914
13. **Bru T., Hellstrom P., Gutkin R., et al.** Characterisation of the mechanical and fracture properties of a uni-weave carbon fibre/epoxy non-crimp fabric composite / *Data in Brief.* 2016. Vol. 6. P. 680 – 695. DOI: 10.1016/j.dib.2016.01.010
14. **Adams D. F.** The Picture Frame Shear Test method. *Composites World.* 2014. <https://www.compositesworld.com/articles/the-picture-frame-shear-test-method>
15. **Chaterjee S., Adams D., Oplinger W. D.** Test Methods for Composites: A Status Report. Vol. 3. Shear Test Methods. DOT/FAA/CT-93/1 7, III. Final Report. National Technical Information Service. — Springfield, VA, 1993. — 117 p.
16. **Polilov A. N.** Etudes on Composite Mechanics. — Moscow: Fizmatlit, 2015. — 320 p. [in Russian].
17. **Baere I. D., Paepegem W., Degrieck J.** Design of a modified three-rail shear test for shear fatigue of composites / *Polymer Testing.* 2008. N 27. P. 346 – 359. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.12.006
18. **Hussain A. K., Adams D. F.** Experimental Evaluation of the Wyoming-modified Two-rail Shear Test Method for Composite Materials / *Exp. Mech.* 2004. Vol. 44. N 4. P. 354 – 364. DOI: 10.1177/0014485104044317
19. **Iosipescu N.** New Accurate Procedure for Single Shear testing of Metals / *J. Mater.* 1967. Vol. 2. N 3. P. 537 – 566.
20. **Walrath D. E., Adams D. F.** The Iosipescu Shear Test as Applied to Composite Materials / *Exp. Mech.* 1983. Vol. 23. N 1. P. 105 – 110. DOI: 10.1007/BF02328688
21. **Adams D. F., Walrath D. E.** Further Development of the Iosipescu Shear Test Method / *Exp. Mech.* 1987. Vol. 27. N 2. P. 113 – 119. DOI: 10.1007/BF02319461
22. **Crossan M.** Mechanical Characterization and Shear Test Comparison for Continuous-Fiber Polymer Composites. Electronic Thesis and Dissertation Repository. — Ontario, Canada, 2018. — 118 p. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/5408>
23. **Ifju P. G.** The Shear Gage: For Reliable Shear Modulus Measurements of Composite Materials / *Exp. Mech.* 1994. Vol. 34. N 4. P. 369 – 378. DOI: 10.1007/BF02325152
24. **Conant N. R., Odom E. M.** An improved Iosipescu shear test fixture / *J. Compos. Technol. Res.* 1995. Vol. 17. N 1. P. 50 – 55. DOI: 10.1520/CTR10513J
25. **Adams D. O., Moriarty J. M., Gallegos A. M., Adams D. F.** Development and Evaluation of the V-Notched Rail Shear Test for Composite Laminates. DOT/FAA/AR-03/63. Final Report. National Technical Information Service. — Springfield, VA, 2003. — 90 p.
26. **Adams D. F.** V-Notch Rail Shear test (ASTM D 7078-05). *Composites World.* 2009. <https://www.compositesworld.com/articles/v-notch-rail-shear-test-astm-d-7078-05>
27. **Litz D. J.** Development of the Combined Loading Shear Test Method and Shear Strain Measurement in the V-Notched Rail Shear Test. MS Thesis. — Department of Mechanical Engineering. University of Utah, 2012. — 126 p.
28. **Adams D. O., Moriarty J. M., Gallegos A. M., Adams D. F.** The V-Notched Rail Shear Test / *J. Composite Mater.* 2007. Vol. 41. N 3. P. 281 – 297. DOI: 10.1177/0021998306063369
29. **Liu G., Zhang L., Guo L., et al.** A modified V-notched beam test method for interlaminar shear behavior of 3D woven composites / *Composite Struct.* 2017. Vol. 181. P. 46 – 57. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.08.056

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-63-75>

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЖАРОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT41

© Олег Салаватович Кашапов*, Лилия Павловна Решетило, Сергей Александрович Наприенко, Павел Николаевич Медведев

НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ (ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт»), Россия, 105005, Москва, улица Радио, д. 17; *e-mail: olegkashapov@yandex.ru

Статья поступила 23 мая 2022 г. Поступила после доработки 22 июля 2022 г. Принята к публикации 29 сентября 2022 г.

Статья посвящена исследованию влияния окисления поверхности образцов из жаропрочного титанового сплава VT41 при кратковременных выдержках в диапазоне температур от 300 до 900 °С в печи с воздушной атмосферой, а также окисления образцов после вакуумного отжига на их механические свойства. Объектом исследования являлись прутки диаметром 23 мм и листы толщиной 1,0 мм в отожженном состоянии. Механические свойства при комнатной температуре определяли посредством испытаний на растяжение стандартных образцов с рабочей частью шириной 5 мм и испытаний на изгиб. Исследования поверхности образцов и изломов проводили методом растровой электронной микроскопии. Экспериментальные данные позволили сопоставить изменение цветов побежалости с характеристиками пластичности, а также с величиной охрупченного альфированного слоя. Установлено, что существенное изменение характеристик пластичности образцов при испытаниях на растяжение происходит после нагрева до температур более 500 °С (голубой цвет с металлическим блеском). Появление выраженных цветов побежалости приводит к увеличению дисперсии значений кратковременной прочности и угла изгиба. Угол изгиба листовых образцов существенно снижается с повышением температуры воздействия до 800 °С. Точное определение толщины газонасыщенного (альфированного) слоя при относительно небольших температурах воздействия методами металлографии и фрактографии существенно затруднено, поэтому с практической точки зрения о глубине альфированного слоя можно судить по цветам побежалости. Появление цветов побежалости светло-желтого оттенка с металлическим блеском не приводит к существенным изменениям механических свойств.

Ключевые слова: жаропрочные титановые сплавы; альфированный слой; газонасыщенный слой; окисление; оксидная пленка; рутил; механические свойства.

EFFECT OF OXIDATION ON MECHANICAL PROPERTIES AND SURFACE CONDITION OF HEAT-RESISTANCE TITANIUM ALLOY VT41

© Oleg S. Kashapov*, Liliya P. Reshetilo, Sergey A. Naprienko, Pavel N. Medvedev

National Research Center "Kurchatov institute" — VIAM, 17, Radio ul., Moscow, 105005, Russia;

*e-mail: olegkashapov@yandex.ru

Received May 23, 2022. Revised July 22, 2022. Accepted September 29, 2022.

The present article dedicated to influence of oxygen affected zone of VT41 heat-resistant titanium alloy's samples. The samples were made of Ø23 mm rods and 1 mm thick sheets and processed by short term heat treatment at 300 – 900°C in atmosphere furnace. Mechanical properties of samples were measured at room temperature by straining (rods) and bending (sheets) Surface of fractured samples were studied by means of TEM. The results of the present work gave an opportunity to match the temper colors of the samples with the temperature of heat-treatment, mechanical properties and the depth of fragile oxygen affected zone. The dependencies of relative strain and reduction area versus heat-treatment temperatures were determined. It was defined that a critical changing of plasticity's characteristics appears at heat-treatment temperature above 500°C. The appearance of bright temper colors leads to enlarging of dispersion of ultimate stress and critical bending angle. When temperature of annealing goes up to 800°C the bending angle of sheet-samples decrease significantly at room temperature. As accurate measuring of the depth of oxygen affected zone and thickness of TiO₂ layer by means of optical metallography and fractography at low temperatures is seriously complicated than one could qualify a depth of oxygen affected

zone on the spot by determining an annealing colors. The appearance of bright yellow annealing colors with metal shining didn't bring any critical changes of mechanical properties.

Keywords: heat resistant titanium alloys; oxidation; oxygen affected zone; gas-saturated layer; oxygen layer; rutile; mechanical properties.

Введение

На поверхностях механически обработанных деталей из титановых сплавов возникает тонкая оксидная пленка, состоящая из оксида титана TiO_2 в различных кристаллографических модификациях (рутил, анатаз, брукит) [1]. Модификация оксидной пленки определяется конкретными условиями ее образования. Толщина пленки, образованной на воздухе при комнатной температуре, составляет 2 – 6 нм. Оксидный слой химически связан с основным металлом и состоит из сплошного слоя, прилегающего к металлу, и несплошного внешнего слоя. Внешний слой имеет структуру рутила, подслоя, находящийся в аморфном состоянии, в результате воздействия температуры приобретает структуру анатаза. При нагреве стехиометрический состав и толщина пленок изменяются, в результате чего цвет поверхности меняется, переходя от серого, имеющего металлический блеск, к светло-желтому и золотистому (при температурах воздействия до 300 °C). При достижении некоторой критической толщины оксидной пленки происходит изменение механических свойств образцов — снижаются характеристики пластичности, ударной вязкости и угол изгиба α листовых образцов. Увеличение толщины пленки происходит с возрастанием температуры и времени выдержки, под пленкой образуется переходный диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор кислорода в α -титане, который принято называть «альфированным слоем» [2]. Надежность работы деталей из титановых сплавов, длительно работающих при повышенных температурах (свыше 350 °C), с оксидным и (или) альфированным слоями, как правило, оценивают по механическим свойствам образцов после длительной изотермической выдержки (от 100 до 1000 ч) при рабочих температурах [3]. В результате выдержек при температурах более 700 °C на поверхности жаропрочных титановых сплавов, кроме оксида титана, образуется соединение Ti_3AlN [4]. Часто в качестве критерия жаростойкости принимают увеличение массы образцов (привес) после выдержек при повышенных температурах [5, 6], выражаемое отношением приращения массы к площади и измеряемое в мг/см^2 (гравиметрический метод). Полученные таким образом данные характеризуют объем поглощенного газа, но не описывают влияние поверхностного слоя на механические и технологические свойства материала.

Оксидная пленка и альфированный слой или хрупкое защитное покрытие, диффузионно связанное с основой, оказывают значительное влияние на характеристики пластичности и угол изгиба образцов при толщинах от ~10 мкм [7, 8]. Наличие на деталях и сборочных единицах, воспринимающих изгибающие нагрузки, альфированного слоя большей толщины может приводить к образованию трещин. В практике имеются случаи, когда поверхностные трещины в жаропрочных титановых сплавах образуются в процессе вакуумного отжига или сразу после его окончания. Такие случаи происходят при производстве тонкостенных сварных корпусов из жаропрочных титановых сплавов, когда в сборочной единице вследствие поводок (пластической деформации) возникают напряжения свыше 715 МПа [9]. Альфированный слой — следствие многооперационных промежуточных вакуумных отжигов, а также недостаточной местной защиты поверхностей сборочных единиц, примыкающих к зоне термического влияния при аргонодуговой сварке.

Окисление, рассматриваемое как приращение толщины альфированного слоя в промышленных малолегированных двухфазных и псевдо- α -сплавах при нагреве на воздухе, а также при «низком» и «среднем» вакууме при температурах нагрева до 650 °C, подчиняется параболическому закону [10, 11], при температурах 700 и 750 °C на воздухе — параболическо-кубическому закону, при больших температурах — кубическому [12, 13]. В то же время привес по массе в широком интервале температур подчиняется параболическому закону. Для зарубежных титановых сплавов Ti6-4 и Ti6242S определены закономерности изменения толщины альфированного слоя в зависимости от температуры и времени выдержки при окислении на воздухе [14]. Наибольшую сложность в исследовании процесса окисления титановых сплавов представляет точное определение локального содержания кислорода на поверхности или непосредственно в материале из-за большой растворимости газов в твердом α -растворе и наличия градиента концентраций, формируемого по диффузионному механизму. Исходя из опубликованных в нашей стране результатов исследований, единственным из доступных методов, обеспечивающих высокую точность в локальном определении кислорода, является метод ядерных реакций (Институт физики

металлов, г. Екатеринбург) [15]. Из-за технической сложности точного определения локального содержания кислорода чаще всего определяют толщину альфированного слоя — по изменению твердости (микротвердости). По содержанию стабильной β -фазы в отожженном состоянии (3–4 %) наиболее близким к рассматриваемому жаропрочному титановому сплаву марки ВТ41 является зарубежный сплав Ti6242S [16, 17]. При этом сплав ВТ41 более жаропрочный и жаростойкий благодаря большему содержанию кремния и добавке ниобия [18]. Другим близким аналогом, видимо, более жаростойким из-за меньшего содержания стабильной β -фазы, является жаропрочный псевдо- α -сплав Ti834 [19]. Для малых времен изотермической экспозиции различиями в химическом составе сплавов Ti6242S, Ti834 и ВТ41 можно пренебречь и использовать имеющиеся для жаропрочных титановых сплавов типа Ti6242S и Ti834 с относительно небольшим количеством β -фазы зависимости для расчета величины альфированного слоя на сплаве ВТ41. Оценка работоспособности тонкостенной детали после окисления на воздухе приведена в работе [20] для псевдо- α -сплава ВТ20. Показано, что критическая величина альфированного слоя для тонкостенных изделий составляет около 25 мкм. Наличие альфированного слоя любой толщины снижает уровень выносливости материала. Вместе с этим для повышения работоспособности титановых деталей, работающих в условиях контактных нагрузок, применяют операции оксидирования [21–23], азотирования и другие химико-термические и электрохимические процессы [24–27], направленные на получение оксидных пленок на поверхности деталей. Одним из вариантов снижения отрицательного влияния альфированного слоя и упрочнения поверхности является диффузионное растворение оксидной пленки и альфированного слоя в приповерхностном слое материала путем вакуумного отжига [28, 29] при температурах начала рекристаллизации. Однако для жаропрочных титановых сплавов такой подход требует дополнительного изучения, так как нагрев при указанных температурах влечет снижение уровня механических свойств основного материала.

Повышение рабочих температур корпусных деталей требует применения наиболее жаропрочных титановых сплавов типа ВТ18У, ВТ41, являющихся менее технологичными в сборочно-сварочном производстве по сравнению с традиционными сплавами серии ОТ4, ВТ5 и ВТ20.

Цель работы — исследование влияния кратковременных выдержек при температурах от 350 до 900 °С на механические свойства образцов из жаропрочного титанового сплава ВТ41. Прове-

ден фрактографический анализ поверхности излома после испытаний на изгиб и растяжение.

Полученные при проведении исследований результаты — неотъемлемая часть работ, выполняемых в интересах Минпромторга РФ в рамках государственного контракта.

Материалы и методы исследования

Исследовали опытные полуфабрикаты из сплава марки ВТ41 — прутки диаметром 23 мм после двойного отжига и листы толщиной 1,0 мм после одноступенчатого отжига, изготовленные из слитка одной плавки. Химический состав сплава, выраженный в структурных эквивалентах по содержанию алюминия и молибдена [30], а также содержание в нем алюминия и кремния приведены в табл. 1. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре согласно ГОСТ 1497, на изгиб — по ГОСТ 14019. Структурные и металлофизические характеристики определяли методами оптической и растровой электронной микроскопии. Рентгеноструктурный фазовый анализ поверхности образцов проводили на рентгеновском дифрактометре в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии Брега – Брентано. Дифрактограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии Брега – Брентано. Дифрактограммы расшифровывали с помощью специализированной программы HighScore и структурной базы данных PDF-2. Рентгеновскую съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 30 - 145^\circ$.

Готовые образцы окисляли в лабораторной печи электросопротивления с воздушной атмосферой, обеспечивающей точность поддержания температуры в рабочей зоне $\pm 5^\circ\text{C}$. Перед окислением поверхность всех образцов обезжиривали ацетоном.

Микроструктура материала прутков и листов в исходном отожженном состоянии приведена на рис. 1, механические свойства — в табл. 2.

Микроструктура прутков (см. рис. 1, а, б) — глобулярно-пластинчатая, соответствует 2-му типу шкалы микроструктур прутков из титановых сплавов 9-типной шкалы (ГОСТ 26492, При-

Таблица 1. Химический состав сплава ВТ41 в структурных эквивалентах по содержанию алюминия и молибдена и в нем элементов в % масс.

Уровень легирования		Содержание элемента, % масс.		
[Al] _{eq} , %	[Mo] _{eq} , %	Al	Si	O
8,05	2,11	5,83	0,28	0,08

Table 1. The chemical composition of the VT41 alloy (in structural equivalents for the content of aluminum and molybdenum), the content of aluminum and silicon %wt.

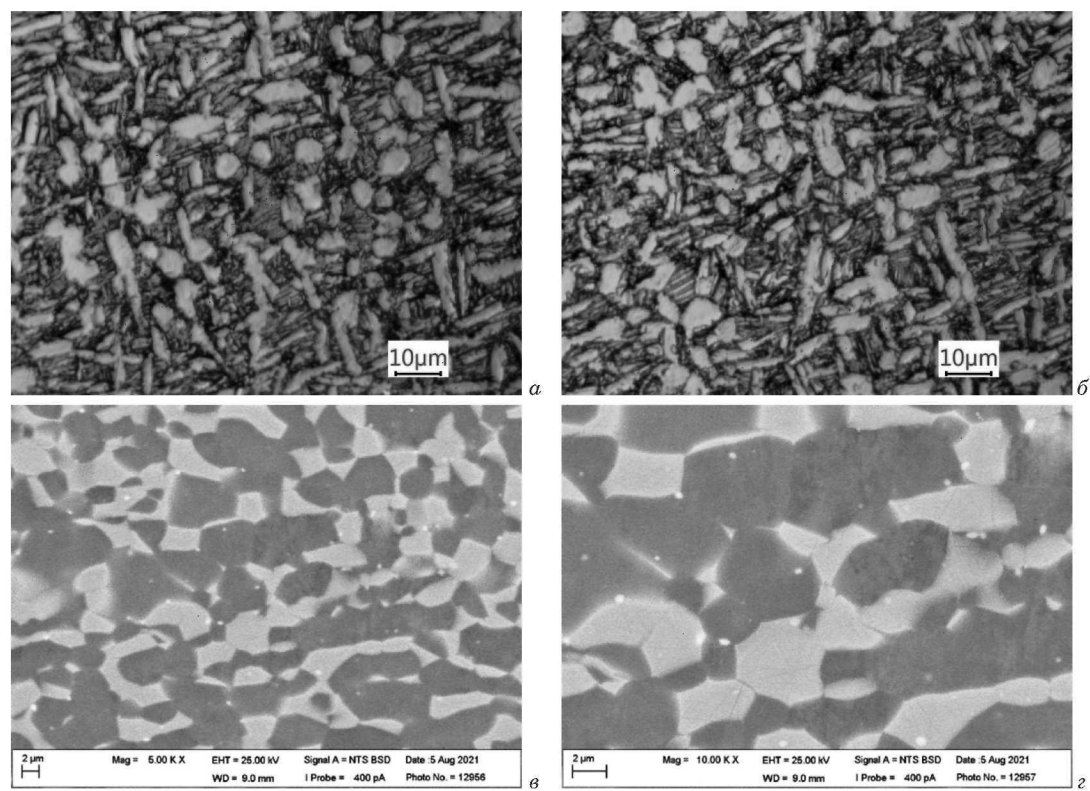


Рис. 1. Микроструктура сплава VT41: *а* — пруток, поперечное сечение, 1/2 радиуса; *б* — пруток, поперечное сечение, центр; *в, з* — лист толщиной 1,0 мм

Fig. 1. Microstructure of VT41 alloy: *a* — rod, cross section, 1/2 radius; *b* — bar, cross section, center; *c, d* — sheet 1.0 mm thick

ложение 3). Микроструктура листов — глобулярная, с небольшой объемной долей вторичной α-фазы, относится к 1-му типу той же шкалы. В структуре листов наблюдаются частицы силицидов титана — дисперсные светлые частицы размером менее 1 мкм (см. рис. 1, *в, з*).

Механические свойства образцов после кратковременного отжига в течение 0,5 ч на воздухе в интервале температур от 350 до 900 °С приведены в табл. 3.

Внешний вид изломов образцов после испытаний на изгиб показан на рис. 2. Здесь синими стрелками отмечена поверхность образца, красными — хрупкий тонкий слой на поверхности образца, представляющий собой оксиды титана. Пунктирной линией показана ориентировочная граница между охрупченным слоем вблизи поверхности (газонасыщенный слой) с фасеточным

строением и пластичным основным металлом с мелкоячеистым рельефом.

Для получения более однородного и «глубокого» альфированного слоя часть образцов отожгли в воздушной атмосфере в течение 4 ч при температуре 650 °С. Далее в целях растворения альфированного слоя в основном материале провели отжиг в вакууме $2,3 \cdot 10^{-4}$ при температуре 750 °С в течение 2 ч. Чтобы оценить влияние отжига при 750 °С на основной материал, в садку вакуумной печи поместили также образцы без альфированного слоя (с поверхностью после механической обработки). Результаты испытаний образцов на растяжение приведены в табл. 4.

Внешний вид образцов, изготовленных из прутков, после окисления в воздушной атмосфере представлен на рис. 3.

Таблица 2. Механические свойства материала прутков и листов в исходном отожженном состоянии (средние значения)
Table 2. Mechanical properties of the material of rods and sheets in the initial annealed state (average)

Полуфабрикат (состояние)	Механические свойства			
	$\sigma_{0.2}^{\text{в}}$, МПа	δ , %	ψ , %	α , град
Лист ≠ 1,0 мм (одноступенчатый отжиг)	1032	19,1	—	49
Пруток Ø23 мм (двойной отжиг)	1087	15,0	30,6	—

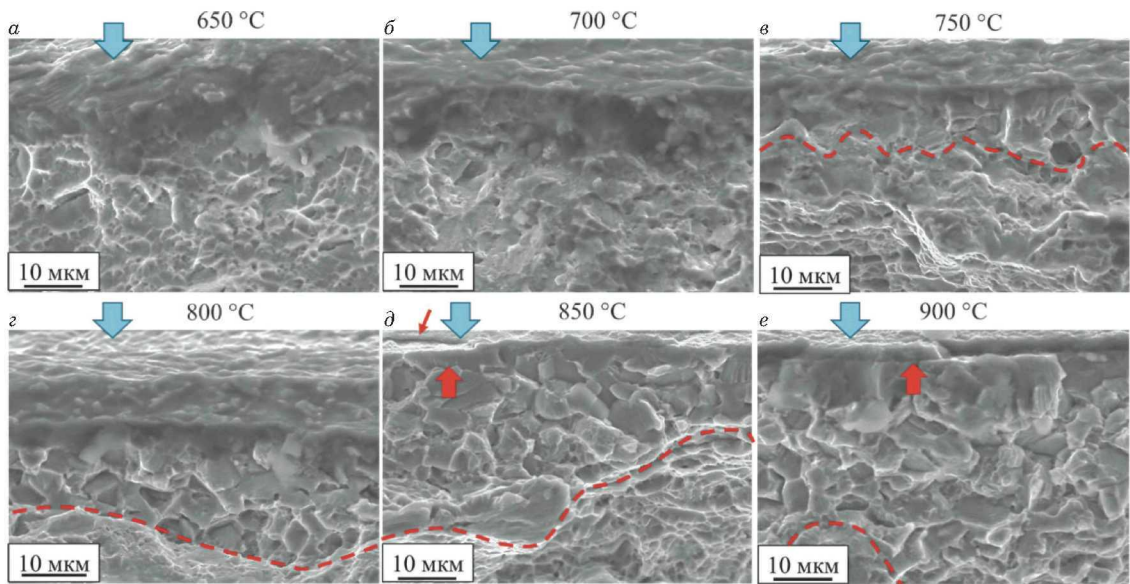


Рис. 2. Изломы образцов из листа толщиной 1 мм после испытания на изгиб
Fig. 2. Fracture of samples from a sheet 1 mm thick after bending test

Образцы после окисления при 650 °С в течение 4 ч с последующим вакуумным отжигом при 750 °С в течение 2 ч показаны на рис. 4.

Результаты фрактографического исследования изломов образцов представлены на рис. 5. Хрупкие фасетки вблизи поверхности соответствуют альфированному слою. При температурах окисления выше 500 °С на шейке образцов наблюдается множественное растрескивание поверхности.

Таблица 3. Механические свойства образцов из прутка и листа из сплава ВТ41 после окисления (средние значения)

Температура отжига, °С	Пруток, выдержка 0,5 ч			Лист, выдержка 0,5 ч
	$\sigma_{\text{в}}^{20}$, МПа	δ , %	ψ , %	α , град
300	1040	12,1	29,0	—
350	1057	15,6	32,9	
400	1130	11,0	23,7	
450	1067	17,2	31,7	
500	1060	15,3	36,0	
550	1100	17,2	35,7	
600	1093	12,5	24,5	
650	1113	6,1	16,5	41
700	1083	7,7	13,7	41
750	1063	5,0	10,5	37
800	1077	7,4	8,6	32
850	—	—	—	32
900	1047	3,3	6,0	23

На рис. 5 синими стрелками отмечена поверхность образца, красными — микротрещины.

Дифрактограммы, полученные при съемке поверхности листов после окисления на воздухе в течение 0,5 ч, приведены на рис. 6.

В табл. 5 и 6 представлены результаты обработки дифрактограмм для α и β фаз — рассчитаны параметры решетки (a , c и c/a), объем (V) элементарной ячейки решетки, область когерентного рассеяния (ОКР) D и микродеформации решеток ε .

Обсуждение результатов

В результате отжига на воздухе на поверхности образцов образуется оксидная пленка. Поверхность приобретает различные оттенки — цвета побежалости, которые представляют собой результат интерференции света в тонких пленках оксида. Как правило, цвета побежалости, помимо режима окисления, определяются состоянием поверхности и жаростойкостью материала. В

Таблица 4. Механические свойства образцов после отжига в воздушной печи при 650 °С в течение 4 ч и в вакуумной печи при 750 °С в течение 2 ч (средние значения)

Условия окисления на воздухе	Условия обработки в вакуумной печи	$\sigma_{\text{в}}^{20}$, МПа	δ , %	ψ , %
650 °С, 4 ч	—	1130	5,0	7,7
650 °С, 4 ч	750 °С, 2 ч	1072	7,3	11,4
—	750 °С, 2 ч	1024	10,9	20,4



Рис. 3. Вид образцов на растяжение после окисления в воздушной атмосфере в течение 4 ч

Fig. 3. Appearance of tensile samples after oxidation in air for 4 h

работе использованы листы после шлифования и травления, а также цилиндрические образцы на растяжение после шлифования. Съемка поверхности рентгеновским методом для малых углов 20 (до 40°) предполагает глубину «съемки» под поверхность на глубине 2 – 4 мкм. На больших



Рис. 4. Вид образцов после окисления на воздухе при 650 °C в течение 4 ч с последующим вакуумным отжигом при 750 °C в течение 2 ч

Fig. 4. Appearance of samples after oxidation in air at 650 °C for 4 h followed by vacuum annealing at 750 °C for 2 h

углах (свыше 100°) глубина съемки увеличивается до 16 – 20 мкм. Анализ рентгенограмм показал наличие оксидной пленки в образцах, окисленных при температурах ≥ 650 °C. Интересно, что расчетное значение глубины альфированного слоя для сплава Ti6242 составляет чуть более 4,1 мкм. Для оценки данных обстоятельств построены зависимости механических свойств материала от температуры окисления (рис. 7 и 8).

Окисление сплава ВТ41 на воздухе приводит к некоторому снижению уровня кратковремен-

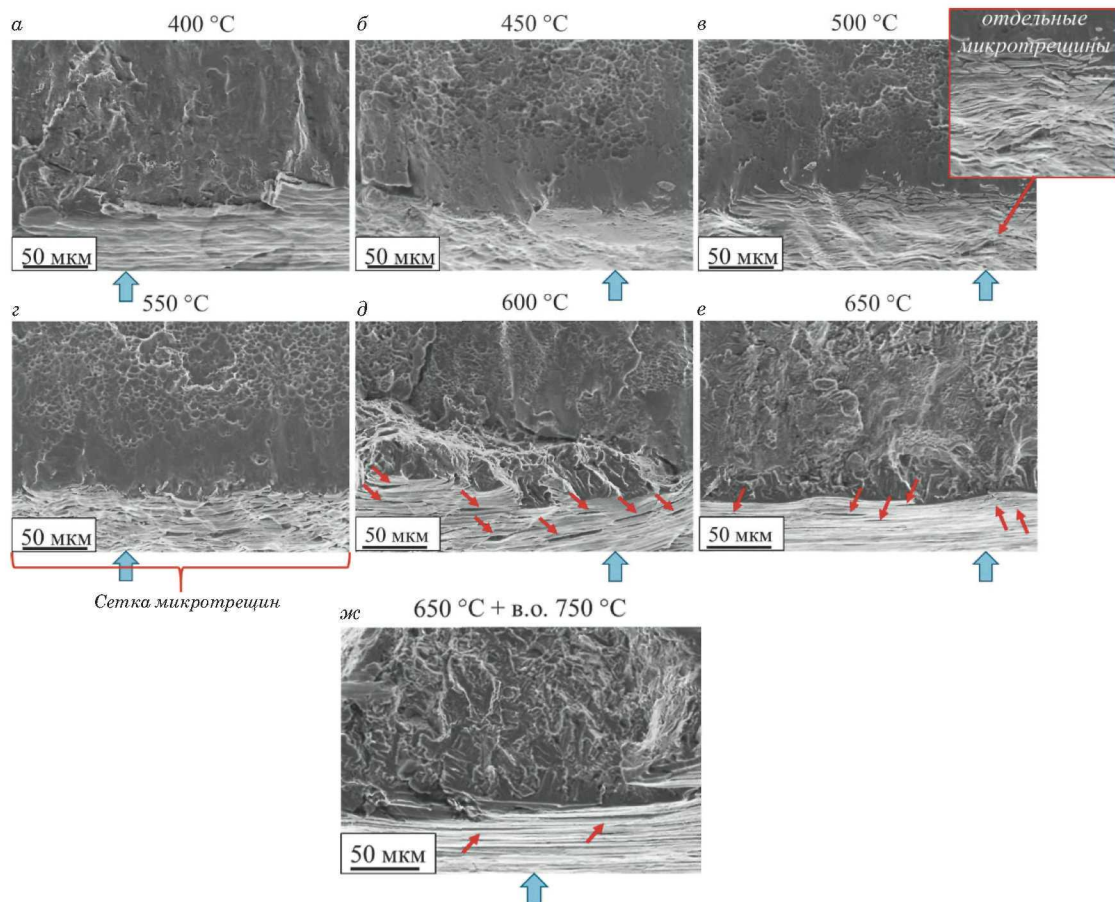


Рис. 5. Изломы образцов после окисления на воздухе и испытаний на растяжение

Fig. 5. Fracture of samples after oxidation in air and after tensile tests

ной прочности образцов при испытании на растяжение при комнатной температуре. С повышением температуры окисления от 500 °С возрастает дисперсия значений, при этом минимальный уровень прочности остается практически неизменным вплоть до температуры отжига 900 °С (см. рис. 7). По мере увеличения температуры окисления характеристики пластичности снижаются, причем относительное сужение — более резко. При этом окисление при температуре 400 °С приводит к большему снижению пластичности материала, чем окисление при температурах 350, 450 и 550 °С. Фрактографическое исследование изломов не дает какого-либо объяснения данному факту. Образование микротрещин в поверхности «шейки» образцов на растяжение начинается от температуры окисления 550 °С (см. рис. 5, з), отдельные микротрещины образуются при 500 °С (см. рис. 5, в). С точки зрения сохранения удовлетворительных характеристик пластичности предельной является температура окисления 600 °С, когда образуется множество микротрещин на поверхности, в зоне интенсивной пластической деформации (см. рис. 5, з, д). При температуре окисления от 650 °С разрушение образцов происходит от первичных трещин

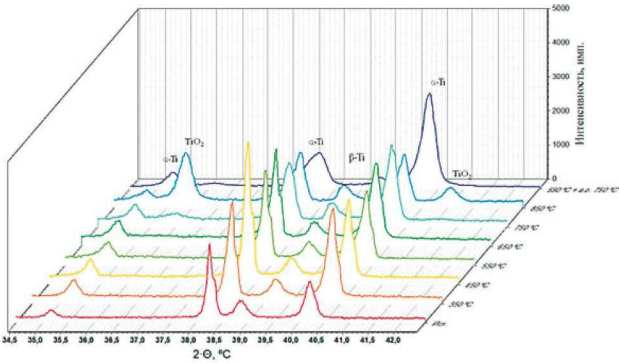


Рис. 6. Дифрактограммы поверхности листов после окисления на воздухе в течение 0,5 ч

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sheet surface after oxidation in air for 0.5 h

без образования сетки микротрещин вблизи поверхности излома (см. рис. 5, е). Аналогичный характер разрушения наблюдается после окисления при 650 °С и последующего вакуумного отжига (см. рис. 5, ж).

Фрактографическое исследование изломов образцов после испытаний на изгиб (см. рис. 2) позволило выявить хрупкий слой после окисле-

Таблица 5. Параметры решетки α-фазы в зависимости от температуры отжига

Table 5. Lattice parameters of the α-phase depending on the annealing temperature

Состояние, температура окисления, °С	Параметры элементарной ячейки для α-фазы					
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>c/a</i>	<i>D</i> , Å	<i>ε</i> , %
Без Т/О	2,93419	4,68485	34,93034	1,596642	721	0,096
350	2,93164	4,684701	34,86854	1,59798	433	0,058
450	2,932006	4,684924	34,87891	1,597856	477	0,058
550	2,931729	4,684758	34,87108	1,597951	371	0,031
650	2,932425	4,684391	34,88491	1,597446	262	0,036
750	2,931047	4,686141	34,86515	1,598794	255	0,164
850	2,930327	4,690181	34,87807	1,600566	231	0,175
550 + в.о. 750	2,92822	4,70879	34,96611	1,608072	359	0,252

Таблица 6. Параметры решетки β-фазы в зависимости от температуры отжига

Table 6. Lattice parameters of the β-phase depending on the annealing temperature

Состояние, температура окисления, °С	Параметры элементарной ячейки для β-фазы			
	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>D</i> , Å	<i>ε</i> , %
Без Т/О	3,26542	34,81907	—	0,219
350	3,245692	34,1918	457	0,198
450	3,246129	34,20561	267	0,227
550	3,247067	34,23527	376	0,255
650	3,253683	34,44496	386	0,206
750	3,256609	34,53797	260	—
850	3,258462	34,59696	586	0,334
550 + в.о. 750	3,23561	33,87416	376	0,32

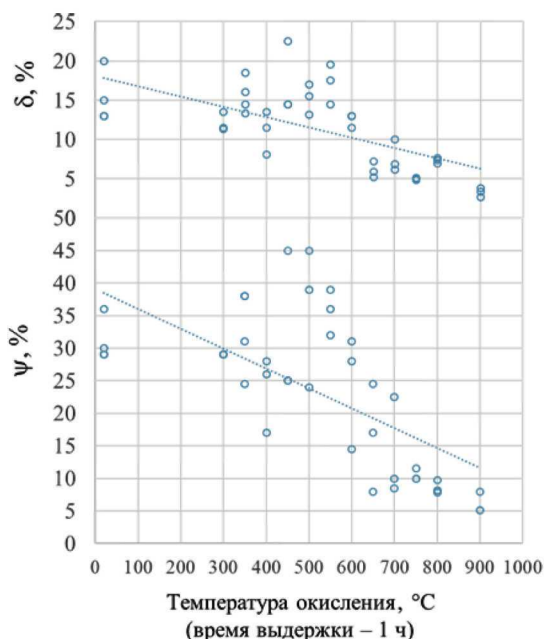
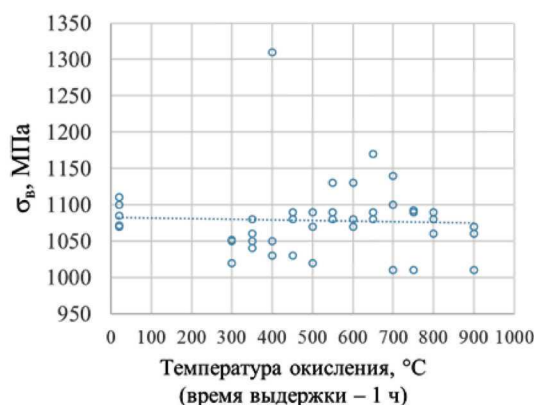


Рис. 7. Изменение механических свойств образцов из прутков сплава ВТ41 в исходном состоянии и после окисления в течение 1 ч в интервале температур от 300 до 900 °С

Fig. 7. Mechanical properties of samples from bars of VT41 alloy in the initial state and after oxidation for t in the temperature range from 300 to 900 °C

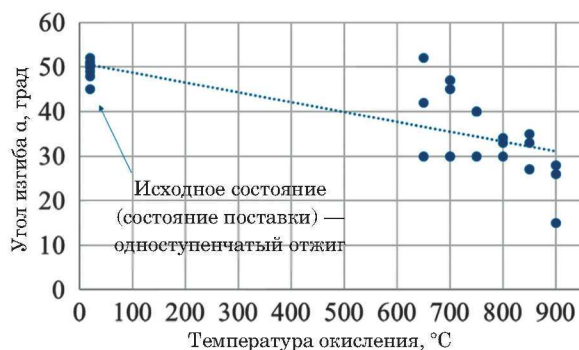


Рис. 8. Изменение угла изгиба листов из сплава ВТ41 в исходном состоянии и после окисления в течение 0,5 ч в интервале температур от 650 до 900 °С

Fig. 8. Bending angle of sheets ~1.0 mm from VT41 alloy in the initial state and after oxidation for 0.5 h in the temperature range from 650 to 900 °C

ния. При 650 °С толщина хрупкого слоя составляет около 3 – 5 мкм, при 750 °С — около 5 – 9 мкм, при 850 °С — около 25 мкм. Теоретическая толщина альфированного слоя после окисления при 650 °С в течение 0,5 – 4 ч, рассчитанная по соотношениям, приведенным в [14], изменяется в пределах от 3 до 8 мкм, что с достаточной точностью совпадает с толщиной охрупченного слоя, оцененной по результатам фрактографических исследований образца, окисленного при 650 °С в течение 0,5 ч.

Рельеф поверхности разрушения хрупкого слоя после окисления при температуре 800 °С и выше (см. рис. 2, $z - e$) имеет сходство с элементами микроструктуры — частицами альфа-фазы (см. рис. 1, $в$): фасетки квазискола по форме приближены к частицам первичной (глобулярной) α -фазы. Начиная с температуры окисления 850 °С, у поверхности просматривается выраженная область скола, вероятно, представляющая преимущественно оксидный слой (см. рис. 2, $д, е$), на поверхности образцов вблизи излома встречаются микротрещины (см. рис. 2, $д$). Отметим, что в образцах, окисленных при температурах до 750 °С (см. рис. 2, $а - в$), приповерхностный слой подвержен деформации изгибом. При 800 °С в этой зоне происходит хрупкий скол, обусловленный, скорее всего, увеличением толщины оксидного и альфированного слоев, что объясняет снижение минимальных значений угла изгиба при температурах окисления более 800 °С (см. рис. 8).

Как отмечено в работе [28], для сплава ВТ41 возможно небольшое повышение характеристик пластичности образцов с альфированным слоем путем вакуумного отжига. В нашем случае фазовые превращения, проходящие в материале, оказывают существенное воздействие на характеристики пластичности при растяжении. Вакуумный отжиг при 750 °С приводит к снижению механических свойств и увеличивает их дисперсию. Образцы после окисления обладают несколько

большим уровнем прочности. Характеристики пластичности образцов после окисления при 650 °С в течение 4 ч и вакуумного отжига при 750 °С «восстанавливаются» до уровня данных показателей образцов, окисленных при 650 °С в течение 1 ч (рис. 9).

Результаты рентгенографического исследования поверхности листов после окисления и вакуумного отжига показали (рис. 10), что насыщение поверхностного слоя кислородом приводит к резкому изменению объема элементарной ячейки (ЭЯ) α -фазы и при последующем вакуумном отжиге при 750 °С ее объем стремится к типичному для титановых сплавов — за счет диффузии кислорода в глубь образца и, как следствие, резкого снижения его концентрации на поверхности. Это обстоятельство подтверждается также снижением микродеформаций решетки и увеличением условного размера ОКР.

Согласно рентгенограммам (см. рис. 5) формирование глубокой устойчивой оксидной пленки на поверхности листов начинается примерно с 750 °С. Однако насыщение поверхности кислородом и, как следствие, рост оксидной пленки, не различимой методами рентгеноструктурного анализа, начинается уже с 350 °С, о чем свидетельствует резкое изменение объема ЭЯ α - и β -фаз (см. рис. 10).

Факторы, влияющие на периоды элементарной ячейки фаз титана, связаны диффузионными и деформационными процессами. К деформации

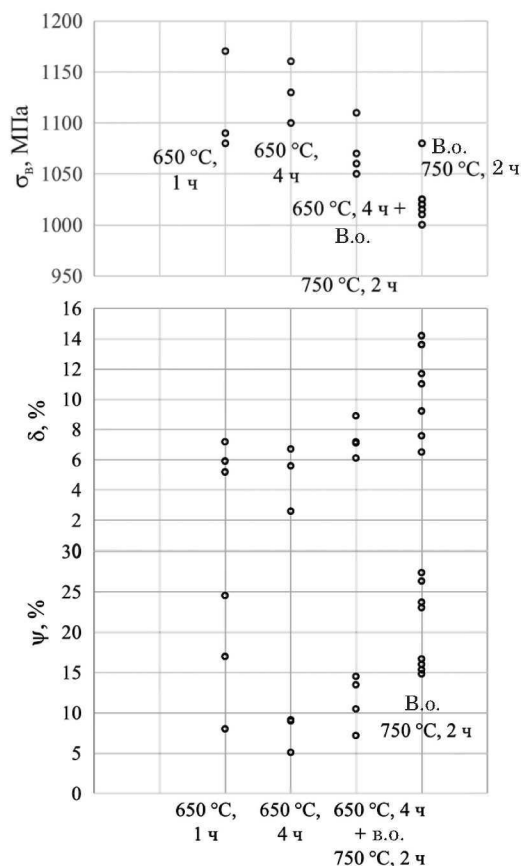


Рис. 9. Механические свойства образцов после окисления при 650 °С и вакуумного отжига при 750 °С

Fig. 9. Mechanical properties of samples oxidized at 650 °C and vacuum annealing at 750 °C

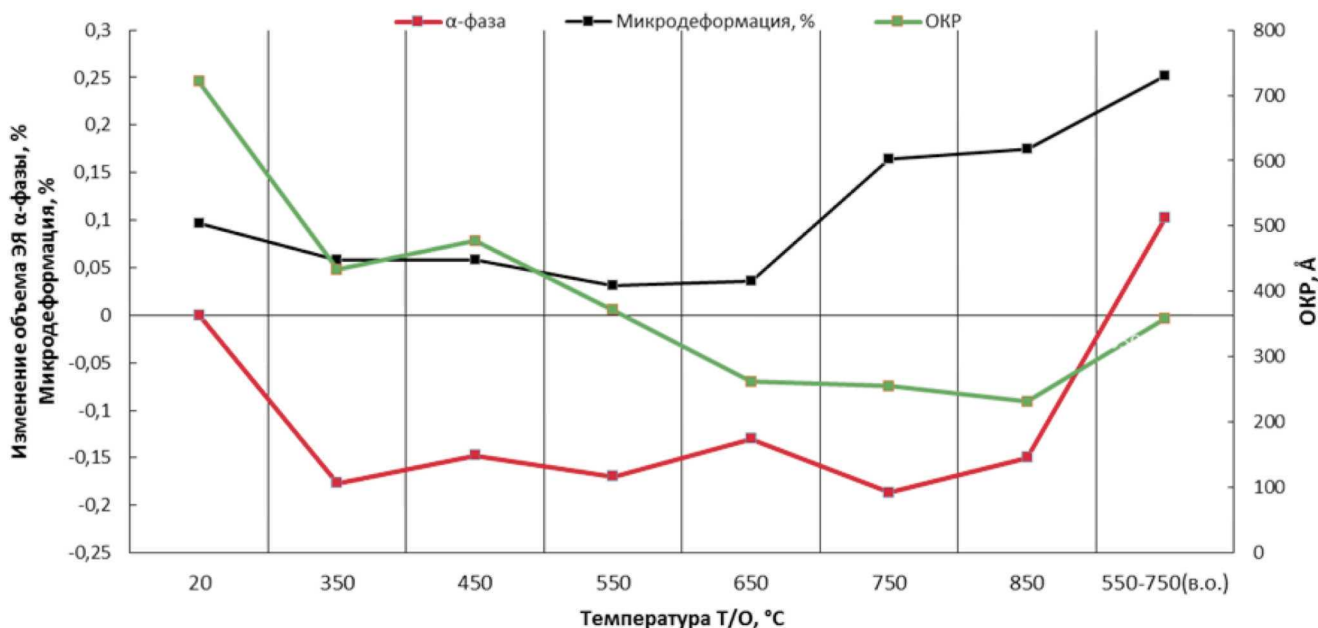


Рис. 10. Характер изменения объема ЭЯ α -фазы, микродеформации и ОКР в результате отжига на воздухе и в вакууме (в.о.)

Fig. 10. The nature of the change in the volume of the unit cell of the α -phase, microdeformations and the region of coherent scattering as a result of annealing in air and vacuum

ционными процессам можно отнести накопление дислокаций, которое должно приводить к увеличению объема ячейки, к диффузионным — перераспределение легирующих элементов между α - и β -фазами, а также насыщение атомами газа внешней среды — кислорода, азота и др. Можно также отметить свойство вещества изменяться в размерах под воздействием температуры.

Изменение линейных и объемных размеров элементарной ячейки фаз титана при отжиге на воздухе должно зависеть от всех вышеперечисленных факторов, поэтому контролировать его весьма сложно. Так, дальнейшие исследования будут направлены на разделение этих факторов и оценку вклада каждого из них.

Следует отметить, что история развития теории окисления титановых сплавов берет свое начало с ранних работ Эрлиха в 30–40-х годах XX века, процессы образования альфированного слоя и оксидной пленки были сформулированы уже в 40–50-х годах XX века [31], вся теория окисления в основном базируется на законе диффузии Фика [32]. Однако для современных титановых сплавов не всегда результаты моделирования альфированного слоя и оксидной пленки соответствуют данным прямых измерений, что, с одной стороны, связано с различиями методов измерения, а с другой — с подготовкой образцов, чистотой металла и качеством обработки поверхности. Так, по результатам исследований, проведенным в первой половине XX века [33], было установлено и экспериментально подтверждено, что при окислении титана образуется только рутил TiO_2 , окисление в интервале от 700 до 800 °C не зависит от давления, при температурах от 900 до 1000 °C зависимость скорости окисления от давления носит уже не регулярный характер, при температурах до ~300 °C скорость окисления подчиняется логарифмическому закону, в интервале от 300 до 600 °C начинается активная диффузия кислорода, в результате чего закон скорости окисления меняется на кубический, а от 600 до 850 °C за счет превалирования диффузии кислорода над его абсорбцией на поверхности — становится параболическим. До настоящего времени используют физическую модель, объясняющую процессы окисления титана и его сплавов [34]. Ее реализация приводит к относительно неоднозначным результатам, хотя и коррелирующим с приведенными в данной работе. При диффузии кислорода в глубь образца образуются оксидная пленка и альфированный слой, причем по результатам моделирования [34] их толщины при рассмотренных здесь режимах отжига относительно небольшие — от 0,5 до 1 мкм и от 3 до 83 мкм соответственно.

Если толщину альфированного слоя относительно «толстых» газонасыщенных слоев (свыше

40 мкм) достаточно просто можно определить путем измерения твердости [35], то толщину тонких слоев — по результатам фрактографического исследования изломов образцов после испытаний на растяжение. Для более сложных случаев, когда на поверхность воздействуют несколько факторов [36], результаты металлографических исследований необходимо подтверждать фрактографическими исследованиями изломов.

Вакуумный отжиг при 750 °C в течение 2 ч образца, прошедшего окисление при 650 °C в течение 4 ч, привел к уменьшению толщины альфированного слоя. Характерными признаками снижения концентрации кислорода у поверхности являлись снижение микродеформации и увеличение размера ОКР. К сожалению, рентгеноструктурный анализ β -фазы (см. табл. 6), подвергающейся наиболее интенсивному окислению, не позволяет выделить каких-либо однозначных критериев для оценки состояния поверхностного слоя, что, вероятно, обусловлено высокой интенсивностью диффузионных превращений, проходящих в β -прослойках.

Исследования показали, что статические испытания листов с альфированным слоем на изгиб не дают эффективной и надежной оценки его влияния на охрупчивание поверхности. Одним из направлений исследования влияния альфированного слоя на работоспособность изделий, изготовленных из листов титановых сплавов, вероятно, является проведение динамических испытаний, самый простой из которых — ударный изгиб. Такие испытания применяют, например, при оценке работоспособности тонких профилей из оцинкованной стали 350 [37], где толщина хрупкого цинкового покрытия варьируется от 3,6 до 35,8 мкм, а фрактографическим методом оценивают долю хрупкой составляющей в изломе. К недостаткам метода следует отнести необходимость пакетных испытаний образцов для толщин до 3 мм, что обусловлено обеспечением условий устойчивости. Для оценки характеристик титановых сплавов широко распространены испытания на ударный изгиб образцов с U-образным и V-образным концентраторами, а также образцов с нанесенной усталостной трещиной (КСТ). Аналитический метод, предложенный в [38], позволяет провести количественную оценку работ образования и распространения трещины по результатам испытаний образцов типа KCU или KCV, что открывает перспективы разработки соответствующей методики применительно к титановым сплавам.

Заключение

На поверхности сплава ВТ41 оксидная пленка в виде цветов побежалости становится разли-

чимой после кратковременной выдержки (0,5 – 1 ч) при температурах 350 °С и более. Цвета побежалости изменяются от светло-золотистого до золотистого и бордового (до температуры 450 °С). Далее при температуре 500 – 600 °С появляются оттенки синего и фиолетового, при 650 – 700 °С — желто-зеленые оттенки. При температуре 700 °С металлический блеск сменяется матовой тональностью. Поскольку оксид TiO_2 рентгеновским методом четко выявляется при температуре окисления 650 °С в течение 0,5 ч, матовая тональность может быть вызвана начальной стадией отслоения оксидной пленки, влиянием альфированного слоя на отражающую способность поверхности или совокупным воздействием этих факторов.

Фрактографический анализ поверхности изломов и «шейки» окисленных образцов после испытания на растяжение при комнатной температуре может быть использован для выявления альфированного слоя. Микротрещины в поверхности «шейки» образцов из сплава ВТ41 образуются от температуры окисления 500 °С. Результаты фрактографического анализа коррелируют с ранее опубликованными температурно-временными зависимостями толщины альфированного слоя, полученными для титановых сплавов Ti6242 и Ti834. С точки зрения сохранения удовлетворительных характеристик пластичности образцов предельной является температура окисления 600 °С. Критическое снижение угла изгиба листовых образцов наблюдается после окисления при 800 °С.

Вакуумный отжиг способствует перераспределению кислорода от поверхностных слоев в глубь материала. Для сплава ВТ41 необходимо подбирать режим вакуумного отжига с учетом фазовых превращений, проходящих в основном материале. Одним из критериев эффективного растворения альфированного слоя может являться отсутствие микротрещин на поверхности шейки образца на растяжение.

Благодарности

В работе принимали непосредственное участие сотрудники НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ: ведущий инженер Павлова Тамара Васильевна, ведущий инженер Калашников Владимир Сергеевич, техник Чучман Олег Викторович.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горынин И. В., Чечюлин Б. Б. Титан в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1990. — 400 с.
2. Солонина О. П., Глазунов С. Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях. — М.: Металлургия, 1974. — 448 с.
3. Geary B., Bolam V. J., Jenkins S. L., Davies D. P. High temperature titanium sheet for helicopter exhaust applications. *Titanium'95: Science and technology*. — UK: The institute of materials, 1996. P. 1638 – 1645. ISBN 1-86125-005-3
4. Sai Srinadh K. V., Singh V. Oxidation behavior of the near α -titanium alloy IMI 834 / *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27. N 4. P. 347 – 354. DOI: 10.1007/BF02704771
5. Ночовная Н. А., Яковлев А. Л., Алексеев Е. Б. Влияние гадолиния на жаростойкость сплава ВТ38 / *Технология легких сплавов*. 2012. № 1. С. 39 – 46.
6. Гребенюк О. Н., Зенина М. В. Окисление интерметаллидного сплава на основе TiNbAl при температурах до 800 °С / *Технология легких сплавов*. 2010. № 4. С. 36 – 40.
7. Александров Д. А., Мубоуджан С. А., Гаямов А. М., Горлов Д. С. Исследование жаростойкости и кинетики изменения элементного состава композиции из титанового сплава ВТ41 с жаростойкими покрытиями / *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S5. С. 61 – 66. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-61-66
8. Гребенюк О. Н., Саленков В. С. Исследование окисления титановых интерметаллидов при рабочих температурах / *Технология легких сплавов*. 2010. № 2. С. 29 – 33.
9. Мамонов А. М., Агаркова Е. О., Гвоздева О. Н., Слезов С. С. Структурно-фазовое состояние и остаточные напряжения в сварном соединении сплава ВТ20, полученном электронно-лучевой сваркой / *Деформация и разрушение материалов*. 2021. № 2. С. 32 – 36. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-2-32-36
10. Булков А. Б., Пешков В. В., Селиванов В. Ф., Михалевич Н. Е. Кинетика роста газонасыщенных (охлажденных) слоев на титане при вакуумном отжиге / *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2020. Т. 16. № 2. С. 142 – 149. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.019
11. Yang Y., Kitashima T., Hara T., et al. Effect of temperature on oxidation behaviour of Ga-containing near- α Ti alloy / *Corrosion Science*. 2018. Vol. 133. P. 61 – 67. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.01.018
12. Kumar S., Sankara Narayanan T. S. N., Raman S. G. S., Seshadri S. K. Thermal oxidation of Ti-6Al-4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization / *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 119. P. 337 – 346. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.007
13. Ouyang P., Mi G., Li P., et al. Non-Isothermal Oxidation Behavior and Mechanism of a High Temperature Near- α Titanium Alloy / *Materials*. 2018. N 11(2141). P. 1 – 16. DOI: 10.3390/ma11112141
14. Gaddam R., Sefer B., Pederson R., Antti M.-L. Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V. 7th EFIGM International Conference on Advanced Materials Research. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2013. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1757-899X/48/1/012002
15. Пузаков И. Ю., Корнилова М. А., Самуйлов С. Д. Газонасыщение точек сварки при брикетировании титановых сплавов электроимпульсным методом / *Технология легких сплавов*. 2011. № 1. С. 98 – 107.
16. Yong-Ling Wang, Xiao-Yun Song, Wen Ma, et al. Microstructure and tensile properties of Ti-62421S alloy plate with different annealing treatments. *Rare metals* (The Nonferrous Metals Society of China and Springer-Verlag, Berlin). 2014. P. 1 – 6. Published online 29.08.2014. DOI: 10.1007/s12598-014-0349-5
17. Ebach-Stahl A., Eilers C., Laska N., Braun R. Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti – Al – Cr – Y coatings at 600 and 700°C in air / *Surface & Coatings Technology*. 2013. N 223. P. 24 – 31. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.021

18. US Pat. 2015/0192031 A1, USA. Titanium alloy having oxidation resistance and high strength at elevated temperatures / Fusheng Sun, Ernest M. Crist, Kuang-O Yu; RTI International Metals, Inc., Niles, OH (US); Filed: 15.03.2013; Pub. date: 09.07.2015.
19. Davies P., Pederson R., Coleman M., Biroscas S. The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air / *Acta Materialia*. 2016. Vol. 117. P. 51 – 67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.015
20. Авхимович Г. Ф., Браташев В. Л., Гук Н. В. и др. Прочность и долговечность труб из сплава ВТ20 при наличии газонасыщенного слоя / *Авиационные материалы. Повышение прочности и надежности конструкционных материалов*. — М.: ВИАМ, 1984. С. 254 – 260.
21. Dewidar M. Improvement of hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Journal of Engineering Sciences, Assiut University*. 2006. Vol. 34. N 6. P. 1941 – 1951.
22. Ковалев А. П., Белых Л. И. Кинетика и диффузионный механизм формирования газонасыщенного слоя при химико-термической обработке титановых сплавов / *Изв. вузов. Машиностроение*. 2006. № 2. С. 51 – 60.
23. Guleryuz N., Cimenoglu H. Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Surface & Coatings Technology*. 2005. N 192. P. 164 – 170. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.018
24. Кельдиева И. А., Васильев С. Г., Симонов В. Н. Особенности структуры поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после деформирующего резания и последующей химико-термической обработки / *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2018. № 2. С. 1 – 9. DOI: 10.18698/2308-6033-2018-2-1733
25. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods / *Surface & Coatings Technology*. 2005. N. 200. P. 2192 – 2207. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.115
26. Азгамов Р. Д., Тагиров А. Ф., Николаев А. А. Исследование влияния режимов низкотемпературного ионного азотирования на структуру и свойства титанового сплава ВТ6 / *Вестник УГАТУ*. 2017. Т. 21. № 4(78). С. 11 – 17.
27. Christiansen T. L., Jellesen M. S., Somers M. A. J. Future trends in gaseous surface hardening of titanium and titanium alloys / *La Metallurgia Italiana*. 2018. N 9. P. 13 – 22.
28. Булков А. Б., Пешков В. В., Корчагин И. Б., Болдырев Д. А. Восстановление пластичности поверхностных газонасыщенных слоев титана в условиях безокислительного отжига / *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2020. Т. 16. № 2. С. 154 – 159. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.021
29. Пешков В. В., Коломенский А. Б., Пешков А. В. и др. Повышение циклической долговечности азотированного титана / *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2016. Т. 12. № 6. С. 110 – 115.
30. Давыденко Л. В., Егорова Ю. Б., Мамонов И. М., Чибисова Е. В. Статистическое сопоставление механических свойств титановых сплавов разных классов / *Материалы 77-й междуна. науч.-технич. конф. ААИ «Автомобиль и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров»*. — М.: Известия Московского государственного технического университета МАМИ, 2013. С. 53 – 60.
31. Hertl C., Werner E., Thull R., Gbureck U. Oxygen diffusion hardening of cp-titanium for biomedical applications. — IOP Publishing Ltd. Biomed. Master. 2010. N 5. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1748-6041/5/5/054104
32. Бенара Ж. Окисление металлов. Т. II. / пер. с франц. — М.: Металлургия, 1969. — 444 с.
33. Бенара Ж. Окисление металлов. Теоретические основы. Т. I. / пер. с франц. — М.: Металлургия, 1967. — 499 с.
34. Vachéa N., Cadoreth Y., Dodb B., Monceau D. Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, Method and Application to Ti-64 and Ti-6242s alloys / *Corrosion Science*. 2021. Vol. 178. DOI: 10/1016/j.corsci.2020.109041
35. Калинин М. С., Волков А. В., Желнина А. В. Исследование газонасыщенного слоя в титановых сплавах после изотермического отжига / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 3. С. 32 – 35. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-32-35
36. Жестков Б. Е., Шгампов В. В. Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. № 12. С. 58 – 65.
37. Горицкий В. М., Силина Н. Г., Шнейдеров Г. Р. Механические свойства легких стальных тонколистовых конструкций / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 3. С. 55 – 60. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-55-60
38. Максимов А. Б., Шевченко И. П., Ерохина И. С. Определение составляющих ударной вязкости металла при испытании на ударный изгиб / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 12. С. 68 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-68-72

REFERENCES

1. Gorynin I. V., Chechyulin B. B. Titanium in mechanical engineering. — Moscow: Mashinostroenie, 1990. — 400 p. [in Russian].
2. Solonina O. P., Glazunov S. G. Modern heat-resistant titanium alloys and prospects for their application in engines. — Moscow: Metallurgiya, 1974. — 448 p. [in Russian].
3. Geary B., Bolam V. J., Jenkins S. L., Davies D. P. High temperature titanium sheet for helicopter exhaust applications. *Titanium'95: Science and technology*. — UK: The institute of materials, 1996. P. 1638 – 1645. ISBN 1-86125-005-3
4. Sai Srinadh K. V., Singh V. Oxidation behavior of the near α -titanium alloy IMI 834 / *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27. N 4. P. 347 – 354. DOI: 10.1007/BF02704771
5. Nochovnaya N. A., Yakovlev A. L., Alekseyev E. B. The Effect of Gadolinium on Heat-Resistance of VT38 Alloy / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2012. N 1. P. 39 – 46 [in Russian].
6. Grebenyuk O. N., Zenina M. V. Oxidation of an intermetallic TiNbAl-Based Alloy at Temperatures up to 800°C / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2010. N 4. P. 36 – 40 [in Russian].
7. Aleksandrov D. A., Muboyadzhyan S. A., Gayamov A. M., Gorlov D. S. Investigation of heat resistance and kinetics of changes in the elementary composition of the composition of titanium alloys VT41 with heat-resistant coatings / *Aviacionnye materialy i tehnologii*. 2014. N S5. P. 61 – 66 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-61-66
8. Grebenyuk O. N., Salenkov V. S. Investigation of Titanium intermetallics Oxidation at Operating Temperatures / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2010. N 2. P. 29 – 33 [in Russian].
9. Mamonov A. M., Agarkova E. O., Gvozdeva O. N., Sle-zov S. S. Features of formation of structural-phase state and residual stresses in welded joints of VT20 titanium alloy, made by electron-beam welding / *Deform. Razrush. Mater.* 2021. N 2. P. 32 – 36 [in Russian]. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-2-32-36
10. Bulkov A. B., Peshkov V. V., Selivanov V. F., Mikhalevich N. E. Kinetics of growth of gas-saturated (embroken) layers on titanium at vacuum annealing / *Vestn. Voronezh. Gos. Tekhn. Univ.* 2020. Vol. 16. N 2. P. 142 – 149 [in Russian]. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.019
11. Yang Y., Kitashima T., Hara T., et al. Effect of temperature on oxidation behaviour of Ga-containing near- α Ti alloy / *Corrosion Science*. 2018. Vol. 133. P. 61 – 67. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.01.018
12. Kumar S., Sankara Narayanan T. S. N., Raman S. G. S., Seshadri S. K. Thermal oxidation of Ti-6Al-4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization / *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 119. P. 337 – 346. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.007
13. Ouyang P., Mi G., Li P., et al. Non-Isothermal Oxidation Behavior and Mechanism of a High Temperature Near- α Titanium Alloy / *Materials*. 2018. N 11(2141). P. 1 – 16. DOI: 10.3390/ma11112141

14. **Gaddam R., Sefer B., Pederson R., Antti M-L.** Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V. 7th EECIGM International Conference on Advanced Materials Research. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2013. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1757-899X/48/1/012002
15. **Puzakov I. Yu., Kornilova M. A., Samuylov S. D.** Gas Saturation of Weld Spots during Titanium Alloy Chips Briquetting via an Electric Pulse Technique / *Tekhnol. Legk. Splavov.* 2011. N 1. P. 98 – 107 [in Russian].
16. **Yong-Ling Wang, Xiao-Yun Song, Wen Ma, et al.** Microstructure and tensile properties of Ti-62421S alloy plate with different annealing treatments. *Rare metals (The Nonferrous Metals Society of China and Springer-Verlag, Berlin).* 2014. P. 1 – 6. Published online 29.08.2014. DOI: 10.1007/s12598-014-0349-5
17. **Ebach-Stahl A., Eilers C., Laska N., Braun R.** Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti – Al – Cr – Y coatings at 600 and 700°C in air / *Surface & Coatings Technology.* 2013. N 223. P. 24 – 31. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.021
18. US Pat. 2015/0192031 A1, USA. Titanium alloy having oxidation resistance and high strength at elevated temperatures / Fusheng Sun, Ernest M. Crist, Kuang-O Yu; RTI International Metals, Inc., Niles, OH (US); Filed: 15.03.2013; Pub. date: 09.07.2015.
19. **Davies P., Pederson R., Coleman M., Biroscas S.** The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air / *Acta Materialia.* 2016. Vol. 117. P. 51 – 67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.015
20. **Avkhimovich G. F., Bratashev V. L., Guk N. V., et al.** Strength and durability of VT20 alloy pipes in the presence of a gas-saturated layer / *Aviation materials. Increasing the strength and reliability of structural materials.* — Moscow: VIAM, 1984. P. 254 – 260 [in Russian].
21. **Dewidar M.** Improvement of hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Journal of Engineering Sciences, Assiut University.* 2006. Vol. 34. N 6. P. 1941 – 1951.
22. **Kovalev A. P., Belykh L. I.** Kinetics and diffusion mechanism of formation of a gas-saturated layer during chemical-thermal treatment of titanium alloys / *Izv. Vuzov. Mashinostr.* 2006. N 2. P. 51 – 60 [in Russian].
23. **Guleryuz H., Cimenoglu H.** Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Surface & Coatings Technology.* 2005. N 192. P. 164 – 170. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.018
24. **Kel'tsiyeva I. A., Vasil'yev S. G., Simonov V. N.** Features of the structure of the titanium alloy VT6 surface layer after deforming cutting and subsequent thermochemical treatment / *Inzh. Zh. Nauka Innov.* 2018. N 2. P. 1 – 9 [in Russian]. DOI: 10.18698/2308-6033-2018-2-1733
25. **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.** Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods / *Surface & Coatings Technology.* 2005. N. 200. P. 2192 – 2207. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.115
26. **Agzamov R. D., Tagirov A. F., Nikolayev A. A.** Study of influence of low-temperature ion nitriding on the structure and properties of titanium alloy VT6 / *Vestn. UGATU.* 2017. Vol. 21. N 4 (78). P. 11 – 17 [in Russian].
27. **Christiansen T. L., Jellesen M. S., Somers M. A. J.** Future trends in gaseous surface hardening of titanium and titanium alloys / *La Metallurgia Italiana.* 2018. N 9. P. 13 – 22.
28. **Bulkov A. B., Peshkov V. V., Korchagin I. B., Boldyrev D. A.** Restoration of plasticity of surface gas-saturated layers of titanium under conditions of non-oxidized annealing / *Vestn. Voronezh. Gos. Tekhn. Univ.* 2020. Vol. 16. N 2. P. 154 – 159 [in Russian]. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.021
29. **Peshkov V. V., Kolomenskiy A. B., Peshkov A. V., et al.** Increasing the cyclic durability of nitride titanium / *Vestn. Voronezh. Gos. Tekhn. Univ.* 2016. Vol. 12. N 6. P. 110 – 115 [in Russian].
30. **Davydenko L. V., Yegorova Yu. B., Mamonov I. M., Chibisova Ye. V.** Statistical comparison of mechanical properties of titanium alloys of different classes / *Materials of the 77th Int. Sci.-Tech. conf. AAI "Automobile and tractor construction in Russia: development priorities and personnel training".* — Moscow: Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta MAMI. 2013. P. 53 – 60 [in Russian].
31. **Hertl C., Werner E., Thull R., Gbureck U.** Oxygen diffusion hardening of cp-titanium for biomedical applications. — IOP Publishing Ltd. Biomed. Master, 2010. N 5. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1748-6041/5/5/054104
32. **Benara Zh.** Oxidation of metals. Vol. II. — Moscow: Metallurgiya, 1969. — 444 p. [Russian translation].
33. **Benara Zh.** Oxidation of metals. Theoretical bases. Vol. I. — Moscow: Metallurgiya, 1967. — 499 p. [Russian translation].
34. **Vachéa N., Cadoret Y., Dodb B., Monceau D.** Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, Method and Application to Ti-64 and Ti-6242s alloys / *Corrosion Science.* 2021. Vol. 178. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109041
35. **Kalienko M. S., Volkov A. V., Zhelnina A. V.** Study of the gas-saturated layer in titanium alloys after isothermal annealing / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 3. P. 32 – 35 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-32-35
36. **Zhestkov B. E., Shtamov V. V.** Investigation of the state of materials in a hypersonic plasma flow / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 12. P. 58 – 65 [in Russian].
37. **Goritskiy V. M., Silina N. G., Shneyderov G. R.** Characteristics of the resistance to brittle fracture of the elements of light steel thin-walled structures determined on samples with a sharp notch groove / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2020. Vol. 86. N 3. P. 55 – 60. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-55-60
38. **Maksimov A. B., Shevchenko I. P., Erokhina I. S.** Determination of the metal toughness components in impact-bending test / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 68 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-68-72

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-76-80>

ТРАЕКТОРИИ ГЛАВНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© Владимир Николаевич Семькин, Вера Николаевна Проценко,
Александр Васильевич Беско, Дмитрий Алексеевич Свиридов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «ВГТУ», Россия, 394006, Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84; *e-mail: d.a.sviridov@mail.ru

*Статья поступила 18 апреля 2022 г. Поступила после доработки 30 июня 2022 г.
Принята к публикации 28 июля 2022 г.*

Эффективность исследований механических напряжений в металлах можно повысить путем изучения и учета полей траекторий главных напряжений (изостат), качественно характеризующих напряженное состояние. Цель работы — определение возможности выявления изостат в образце из стали Ст3 после его пластического деформирования. Для исследований использовали магнитоупругий метод, основанный на зависимости магнитной проницаемости ферромагнитных материалов от действующих в них механических напряжений. Метод реализован с помощью монофазного магнитоупругого измерителя механических напряжений ИМН-4М с базой датчика 5 мм и погрешностью угломера ± 2 градуса. Образец — пластина размером $150 \times 150 \times 4$ мм. На ее лицевую и тыльную поверхности наносили координатные сетки с ячейками 10×10 мм. Прибором ИМН-4М в узлах сеток измеряли значения углов наклона касательных к траекториям главных напряжений, затем строили изостаты способом последовательной корректировки направления и радиуса кривизны нарастающей кривой. Пластины пластически деформировали выстрелом мелкой свинцовой дробью с кинетической энергией 1916 Дж. Максимальный выгиб пластины в зоне воздействия основной части заряда составил 7 мм. После выстрела в тех же узлах координатных сеток повторили измерения и вновь построили изостаты. Эксперимент показал: магнитоупругий метод позволяет определить изолинии и после пластического деформирования; траектории присутствуют на лицевой и тыльной поверхностях деформированной пластины; в полях, сформированных выстрелом, имеются изотропные точки и параллельные изолинии. На лицевой и тыльной сторонах формируются изотропные зоны, в которых из-за хаотической ориентации касательных нельзя построить изостаты. Выявлены «возмущения» полей со срывом упорядоченных потоков траекторий. Результаты работы могут быть полезны исследователям и инженерно-техническим работникам, занимающимся изучением упругих и пластических деформаций.

Ключевые слова: пластическое деформирование; выстрел свинцовой дробью; магнитоупругий метод; траектории напряжений; изотропные зоны.

TRAJECTORIES OF PRINCIPAL STRESSES AFTER PLASTIC DEFORMATION

© Vladimir N. Semykin, Vera N. Protsenko, Aleksandr V. Besko, Dmitrii A. Sviridov*

Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya ul., Voronezh, 394006, Russia; *e-mail: d.a.sviridov@mail.ru

Received April 18, 2022. Revised June 30, 2022. Accepted July 28, 2022.

Improving research efficiency of mechanical stresses in metals can be achieved by studying and taking into account the fields of the trajectories of the main stresses (isostats), which qualitatively characterize the stress state. The purpose of the work was to determine the possibility of detecting the isostates in a St3 steel sample, following its plastic deformation. The methodology is based on the magnetoelastic method, manifested by the dependence of magnetic permeability of ferromagnetic materials upon mechanical stresses, acting in them. The method is implemented using the IMN-4M monophasic magnetoelastic meter of mechanical stress: the base of the device gage is 5 mm, the angle meter error is $\pm 2^\circ$. The sample is a plate with dimensions of $150 \times 150 \times 4$ mm. Coordinate grids with 10×10 mm cells were applied to its front and back surfaces. Using the IMN-4M device, we measured the values of tilt angles for tangents to principal stress trajectories in all nodes, then we created isostates by consecutive adjustment of the direction and radius of curvature for a raised curve. The plastic deformation of a plate was performed by shooting small lead pellets with kinetic energy of 1916 J. The maximum plate curvature in the impact zone of main charge equaled 7 mm. After a shot, the measurements were repeated in the same nodes of coordinate grids, and the isostates were plotted again. The experiment has shown that: the magnetoelastic method makes it possible to detect the isostates even after plastic deformation; the trajectories are present

both on front and back surfaces of the deformed plate; isotropic points and parallel isostates are available in fields, formed by the shot. Isotropic zones were formed on front and back surfaces, in which isostates can not be plotted due to random orientation of tangents. The “disturbances” of fields with disruption of regular trajectory flows were detected. The results of the work may be useful for researchers and technical engineers, engaged in the study of elastic and plastic deformations.

Keywords: plastic deformation; lead pellet shot; magnetoelastic method; trajectories of stresses; isotropic zones.

Введение

Значительным резервом повышения эффективности исследований механических напряжений в металлах является учет их геометрической характеристики — полей изостат (другими словами, линии тяжения, траекторий главных напряжений). Изостаты — это кривые, касательные к которым совпадают с направлением одного из главных напряжений, действующих в точках касания.

К настоящему времени накоплены знания о кинетике формирования изостат, температуре их стабилизации («застывания») в стали [1, с. 129; 2, с. 82; 3, с. 91; 4, с. 143]. С помощью специальных технологий можно управлять конфигурацией полей напряжений вплоть до полной деструкции изостат, а если необходимо, то восстанавливать их. Установлено, что траектории могут быть упругими (напряженными) и извилистыми (волнообразными, расслабленными). В результате деструкции траекторий путем обработки стальных образцов выстрелами свинцовой дробью получены благоприятные зоны без изостат, названные изотропными. Напряжения в этих зонах минимальны [5, с. 25]. Классификация полей напряжений как структур, содержащих упругие изостаты, извилистые изостаты, изотропные зоны и изотропные точки, продуктивна в первую очередь для качественной оценки остаточных сварочных напряжений и разработки эффективных способов их снижения. Однако информация получена только для напряжений в пределах упругости [6, с. 50; 7, с. 47].

В литературных источниках авторами не обнаружено данных о линиях тяжения после пластической деформации металлических деталей и методах их построения. Цель работы — определение наличия и возможности выявления траекторий главных напряжений в стальной пластине после ее пластического деформирования.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили магнитоупругим методом (МУМ), хорошо зарекомендовавшим себя в экспериментах по изучению геометрических характеристик остаточных напряжений [8, с. 493; 9, с. 807; 10, с. 18; 11, с. 680; 12, с. 39; 13, с. 25]. Метод основан на зависимости магнит-

ной проницаемости ферромагнитных материалов от величины действующих в них механических напряжений. Использовали магнитоупругий монофазный измеритель механических напряжений ИМН-4М системы радиоконструктора А. Н. Юршина. Характеристики прибора: рабочая частота 1000 Гц; база измерений датчика 5 мм; предел измерений $\pm \sigma_n$; погрешность угломера ± 2 градуса; габариты $220 \times 210 \times 170$ мм; масса 3,25 кг. Он дает возможность определить значения разности главных напряжений $\Delta \sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ и углов наклона главных площадок в любых точках поверхностей пластины, кроме находящихся ближе 5 мм к ее контуру (краю). Результаты измерений возле свободного контура искажает краевой эффект, который можно компенсировать способом, описанным, например, в патенте RU 2445591. Прибор ИМН-4М тарировали с помощью устройства, предложенного в [14, с. 66].

В качестве образца использовали пластину из стали Ст3 размером $150 \times 150 \times 4$ мм, вырезанную гильотинными ножницами. На лицевую и тыльную поверхности образца наносили координатную сетку с ячейками 10×10 мм. На каждой из сторон пластины оказалось по 196 узлов сеток — точек для измерений. Вертикальные линии сеток обозначили А–А, Б–Б, ..., О–О для лицевой поверхности, О'–О', Н'–Н', ..., А'–А' — для тыльной; горизонтальные линии обеих сторон — 1–1, 2–2, ..., 14–14.

Далее через каждые полминуты измеряли значения углов наклона касательных к траекториям наибольших главных напряжений во всех узлах лицевой и тыльной координатных сеток. Полученный массив данных позволил построить изостаты способом последовательной корректировки направления и радиуса кривизны нарастаемой изолинии¹. На рис. 1 траектории наибольших главных напряжений $S_{\sigma 1}$ обозначены сплошными линиями, а траектории наименьших $S_{\sigma 2}$ — штриховыми линиями. Поле изостат лицевой поверхности пластины представлено на рис. 1, а, тыльной стороны — на рис. 1, б. На обеих поверхностях преобладают почти прямые тра-

¹ Семькин В. Н. Развитие магнитоупругого метода и создание средств определения напряженного состояния конструкций тяжелого машиностроения: дис. ... канд. техн. наук. — М., 1992. — 124 с.

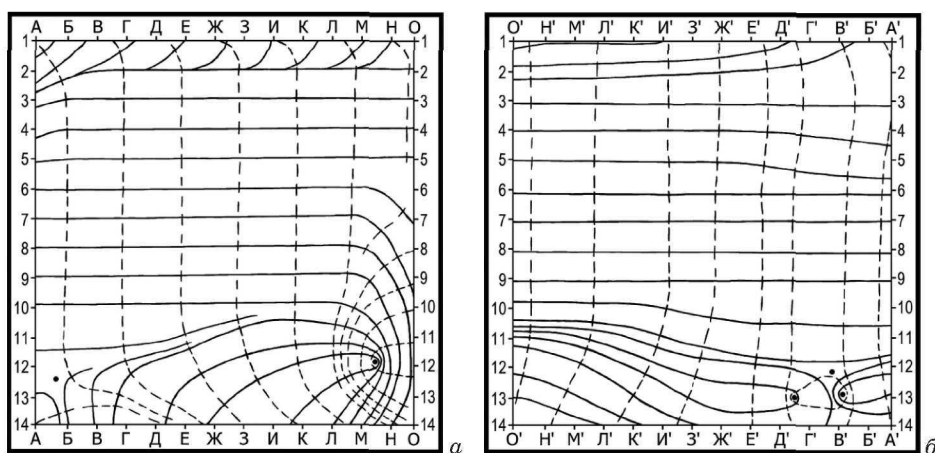


Рис. 1. Траектории наибольших $S_{\sigma 1}$ (сплошные линии) и наименьших $S_{\sigma 2}$ (штриховые линии) главных напряжений на лицевой (а) и тыльной (б) сторонах стальной пластины $150 \times 150 \times 4$ мм до ее деформирования

Fig. 1. Trajectories of the largest $S_{\sigma 1}$ (continuous lines) and the least $S_{\sigma 2}$ (dashed lines) principal stresses on the front side (a), back side (b) of the steel plate with dimensions of $150 \times 150 \times 4$ mm before its deformation

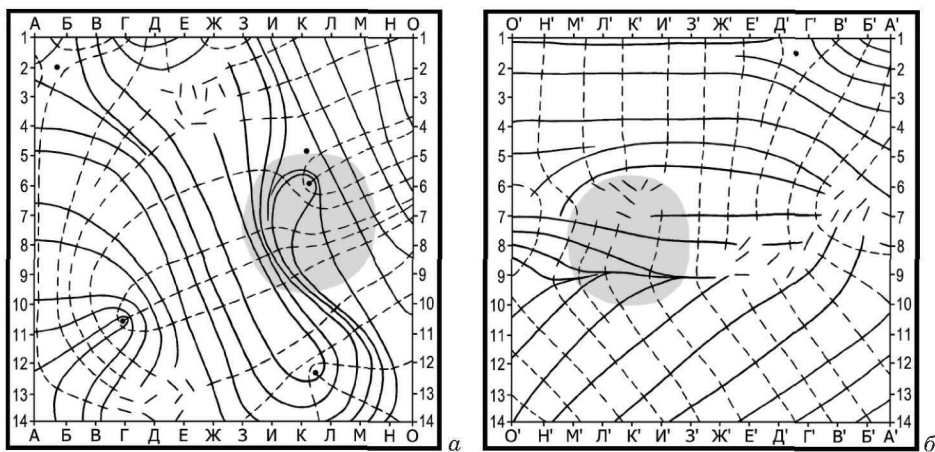


Рис. 2. Траектории наибольших $S_{\sigma 1}$ (сплошные линии) и наименьших $S_{\sigma 2}$ (штриховые линии) главных напряжений на лицевой (а) и тыльной (б) сторонах стальной пластины $150 \times 150 \times 4$ мм после ее деформирования выстрелами свинцовой дробью

Fig. 2. Trajectories of the largest $S_{\sigma 1}$ (continuous lines) and the least $S_{\sigma 2}$ (dashed lines) principal stresses on the front side (a) and back side (b) of the steel plate with dimensions of $150 \times 150 \times 4$ mm after its deformation by lead pellet shots

ектории, сохранившиеся от проката. Небольшие отклонения от такого вида траектории вызваны, по-видимому, последовательностью вырезания образца. Оба поля содержат изотропные (сингулярные) точки замкнутого и асимптотического типов. В изотропных точках главные напряжения равны по величине. Точку замкнутого типа охватывают взаимно ортогональные траектории, и она окружена замкнутыми кривыми овальной формы. На рис. 1, а такая точка находится между вертикалями М – М и Н – Н, на горизонтали 12 – 12. Асимптотическую точку ветви двух пересекающихся изостат не охватывают (см. рис. 1, а, точка вблизи вертикали Б – Б, между горизонталями 12 – 12 и 13 – 13).

Пластины пластически деформировали выстрелом мелкой свинцовой дробью, так как в этом случае достаточно просто эмпирически подобрать необходимую кинетическую энергию воздействия и точно оценить ее величину [15]. Обстрел нескольких пластин из стали СтЗ с габаритами исследуемого образца показал, что эффект обеспечивает один ружейный выстрел в лицевую сторону пластины с применением патрона «Главпатрон Competition» (ТУ 7272-001-14365998-04), снаряженного порохов G2/28В и свинцовой дробью диаметром 2,4 мм общей массой 28 г. Скорость дроби на дистанции 12 м составила 370 м/с, кинетическая энергия 1916 Дж. Использовали отечественное ружье ТОЗ-120 12-го калибра в условиях оборудованного поли-

гона с соблюдением всех правил безопасности. Основная часть заряда пришлась на площадку, по форме близкую к кругу с центром возле узла К8 и радиусом 25 – 28 мм. Максимальный чашеобразный выгиб пластины в этой зоне составил 7 мм.

После выстрела в тех же узлах координатных сеток вновь определили углы наклона главных площадок и построили траектории. Эти траектории с лицевой вогнутой стороны показаны на рис. 2, а (место воздействия основной части заряда дробы выделено серым пятном), с выпуклой тыльной — на рис. 2, б.

Обсуждение результатов

Эксперимент показал, что магнитоупругий метод позволяет определить изолинии после пластического деформирования пластины из низкоуглеродистой стали, а траектории имеются на ее лицевой и тыльной поверхностях. На лицевой стороне (см. рис. 2, а) поле «возмущено» в эпицентре действия заряда, а упорядоченный поток линий «срывается» на площади $\sim 6 \text{ см}^2$. Сформировались две изотропные зоны площадью $\sim 4 \text{ см}^2$, в которых из-за хаотической ориентации касательных нет возможности построить изостаты, зона ЕЗ – ЖЗ и Е13 – Е14.

С тыльной стороны (см. рис. 2, б) сформировались три изотропные зоны — возле точек К'6, Д'9 и Б'7. Проекция лицевой на тыльную сторону эпицентра воздействия дробы показана на рис. 2, б в виде серого пятна.

Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что после пластического деформирования «наследуются» лишь незначительные фрагменты геометрии упругих полей, бывших до обработки выстрелом.

Заключение

Работа подтвердила эффективность использованных методик и аппаратуры для исследования напряженного состояния в сталях. Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать следующие выводы.

1. Силовые потоки в пластически деформированных стальных деталях можно оперативно выявить магнитоупругим методом.

2. Внешние различия полей траекторий напряжений в пределах упругости и полей траекторий после пластической деформации не носят принципиального характера, так как содержат однотипные составляющие: упругие изостаты, изотропные зоны и изотропные точки.

3. В полях траекторий пластически деформированного образца имеются участки с параллельными изолиниями. В таких участках отсутствуют градиенты напряжений.

Полученная информация может быть полезна исследователям и практическим инженерам, занимающимся изучением упругих и пластических деформаций в ферромагнитных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучер А. Т., Семькин В. Н., Шмулевич С. Д. Кинетика формирования траекторий главных напряжений при сварке / 100-летие изобретения сварки по методу Н. Г. Славянова и современные проблемы развития сварочного производства: сб. науч. тр. всесоюз. науч.-техн. конф. Ч. 3. — Пермь: Пермский политех. ин-т, 1990. С. 124 – 129.
2. Семькин В. Н., Кучер А. Т. Определение температуры стабилизации изостат / Современные проблемы сварочной науки и техники: тез. докл. межд. науч.-техн. конф. — Ростов-на-Дону: Донской гос. техн. ун-т, 1993. С. 81 – 82.
3. Semykin V. N., Protzenko V. N., Besko A. V., et al. Small atlas of residual stresses trajectories during surfacing or how to make steel 'transparent' / Welding International. 2021. Vol. 35. Issue 1 – 3. P. 91 – 97. DOI: 10.1080/09507116.2021.1945319
4. Попов А. Л., Куров Д. А. Использование температурных следов для неразрушающей диагностики остаточных напряжений в сварном соединении / Вестник МГСУ. 2012. № 8. С. 143 – 146.
5. Семькин В. Н., Свиридов Д. А., Проценко В. Н., Беско А. В. Деструкция траекторий главных остаточных сварочных напряжений / Сварка и диагностика. 2018. № 6. С. 24 – 28.
6. Семькин В. Н., Проценко В. Н., Свиридов Д. А., Беско А. В. Снижение остаточных напряжений обработкой выстрелами свинцовой дробью сварных соединений толщиной 12 мм / Сварочное производство. 2022. № 3. С. 49 – 54.
7. Семькин В. Н., Проценко В. Н., Свиридов Д. А., Беско А. В. Проверка эффективности снятия остаточных сварных напряжений выстрелами свинцовой дробью / Сварка и диагностика. 2022. № 3. С. 47 – 51.
8. Yoshinaga A., Takizawa T., Yoshi T. Non-Destructive Measurement of Residual Stress by Magnetostriction Effect / Journal of NDI. 1979. Vol. 28. P. 491 – 497 [in Japanese].
9. Abuku S., Isono T. Measurement of Welding Residual Stress Distribution by means of Magnetic Probe / Journal of NDI. 1986. Vol. 35. N 11. P. 805 – 810 [in Japanese].
10. Петушков В. Г., Брызгалов А. Г., Титов В. А., Первой В. М. Оценка напряженного состояния сварных металлоконструкций методом магнитоупругой тензометрии / Автоматическая сварка. 1992. № 5. С. 16 – 18.
11. Петушков В. Г. Применение взрыва в сварочной технике. — Киев: Наукова думка, 2005. — 756 с.
12. Никулин В. Е., Евстратикова Я. И. Контроль остаточных сварочных напряжений с помощью магнитоанізотропного метода после применения ультразвуковой ударной обработки / Сварка и диагностика. 2019. № 4. С. 38 – 41.
13. Паршин С. Г., Никулин В. Е., Левченко А. М. Неразрушающий контроль остаточных напряжений при подводной мокрой сварке судостроительной стали с применением порошковой проволоки / Сварка и диагностика. 2021. № 5. С. 24 – 29.
14. Калинин Ю. И., Семькин В. Н., Ульянов А. В. Компактное устройство для снятия статических характеристик магнитоупругих датчиков / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 1. С. 66 – 67.
15. Пат. 2593256 Российская Федерация, МПК С 21 D 9/50, С 21 D 1/30, С 21 D 7/06. Способ снижения остаточных сварочных напряжений / Семькин В. Н., Юршин А. Н.; заявитель и патентообладатель Семькин Владимир Николаевич. — 2014122903/02; заявл. 04.06.14; опубл. 10.08.16. Бюл. № 22.

REFERENCES

1. **Kucher A. T., Semykin V. N., Shmulevich S. D.** Kinetics of principal stresses trajectories formation in welding / 100th anniversary of the invention of welding according to the method of N. G. Slavyanov and modern problems of the development of welding production: a collection of scientific papers of the All-Union Scientific and Technical Conference. Part 3. — Perm': Perm. Politekhn. Inst., 1990. P. 124 – 129 [in Russian].
2. **Semykin V. N., Kucher A. T.** Determination of isostat stabilization temperature / Modern problems of welding science and technology: abstrs of the Int. Sci.-Tech. Conf. — Rostov-na-Donu: Don. Gos. Tekhn. Univ., 1993. P. 81 – 82 [in Russian].
3. **Semykin V. N., Protsenko V. N., Besko A. V., et al.** Small atlas of residual stresses trajectories during surfacing or how to make steel 'transparent' / Welding International. 2021. Vol. 35. Issue 1 – 3. P. 91 – 97. DOI: 10.1080/09507116.2021.1945319
4. **Popov A. L., Kurov D. A.** Using temperature traces in non-destructive diagnostics of residual stresses of welded joints / Vestn. MGSU. 2012. N 8. P. 143 – 146 [in Russian].
5. **Semykin V. N., Sviridov D. A., Protsenko V. N., Besko A. V.** Destruction of the trajectories of principal residual welding stresses / Svarka Diagn. 2018. N 6. P. 24 – 28 [in Russian].
6. **Semykin V. N., Protsenko V. N., Sviridov D. A., Besko A. V.** Reduction of residual stresses by lead shot treatment of welded joints 12 mm thick / Svar. Proizv. 2022. N 3. P. 49 – 54 [in Russian].
7. **Semykin V. N., Protsenko V. N., Sviridov D. A., Besko A. V.** Verification of the effectiveness of removing residual welded stresses with lead shots / Svarka Diagn. 2022. N 3. P. 47 – 51 [in Russian].
8. **Yoshinaga A., Takizawa T., Yoshi T.** Non-Destructive Measurement of Residual Stress by Magnetostriction Effect / Journal of NDI. 1979. Vol. 28. P. 491 – 497 [in Japanese].
9. **Abuku S., Isono T.** Measurement of Welding Residual Stress Distribution by means of Magnetic Probe / Journal of NDI. 1986. Vol. 35. N 11. P. 805 – 810 [in Japanese].
10. **Petushkov V. G., Bryzgalin A. G., Titov V. A., Pervoi V. M.** Evaluation of the Stressed State of Welded Metal Structures by Magnetoelastic Tensometry / Avtom. Svarka. 1992. N 5. P. 16 – 18 [in Russian].
11. **Petushkov V. G.** The use of explosion in welding technology. — Kiev: Naukova dumka, 2005. — 756 p. [in Russian].
12. **Nikulin V. E., Evstratikova Ya. I.** Control of residual welding stresses using the magnetoanizotropnogo method after the application of ultrasonic peening / Svarka Diagn. 2019. N 4. P. 38 – 41 [in Russian].
13. **Parshin S. G., Nikulin V. E., Levchenko A. M.** Non-destructive testing of residual stresses during underwater wet welding of shipbuilding steel using flux-cored wire / Svarka Diagn. 2021. N 5. P. 24 – 29 [in Russian].
14. **Kalinin Yu. I., Semykin V. N., Ul'yanov A. V.** Compact device for measuring static characteristics of magnetoelastic sensors / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 1. P. 66 – 67 [in Russian].
15. RF Pat., Int. Cl. C 21 D 9/50, C 21 D 1/30, C 21 D 7/06. Method for reducing residual welding stress / Semykin V. N., Yurshin A. N.; applicant and proprietor Semykin Vladimir Nikolaeovich. — 2014122903/02; applied 04.06.14; publ. 10.08.16. Byull. N 22 [in Russian].

