ISSN 1028-6861 ISSN 2588-0187 (online)

# заводская лаборатория ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

2023. № **З** 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».

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

## Цены журнала на 2023 год при подписке через редакцию

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

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

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

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

Сайт журнала: http://www.zldm.ru E-mail: zavlabor@imet.ac.ru Тел. (499) 135-96-56; (903) 731-31-07



## Основан в январе 1932 г.

#### Адрес издательства ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49, ИМЕТ им. А. А. Байкова, редакция журнала "Заводская лаборатория. Диагностика материалов".

> Тел./факс: (499) 135-62-75. тел.: (499) 135-96-56 e-mail: zavlabor@imet.ac.ru http://www.zldm.ru

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

#### Учредитель

ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ» . 2023 Перепечатка материалов журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» допускается только с письменного разрешения редакции. При цитировании ссылка обязательна.

> Журнал зарегистрирован в Комитете по печати РФ: № 016226 от 18.06.97 г. Лицензия на излательскую деятельность № 065155 от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 22.01.2023 Формат  $60 \times 88 \frac{1}{8}$ . Бумага мелованная. Офсетная печать. **Усл.** печ. л. 9,5

Цена договорная

#### Корректор Л. И. Сажина



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



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

## СОДЕРЖАНИЕ

## АНАЛИЗ ВЕШЕСТВА

Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И., Анкина В. Д.,	
Чердакова Е. Н. Модифицированные планарные сенсоры для опреде-	
ления цефепима	5
Браун А. В., Близнюк У. А., Борщеговская П. Ю., Ипатова В. С.,	
Хмелевский О. Ю., Черняев А. П., Ананьева И. А., Родин И. А.	
Исследование влияния ускоренных электронов на структурные харак-	
теристики бычьего сывороточного альбумина с использованием жид-	
костной хромато-масс- спектрометрии высокого разрешения	14

Мусабиров Д. Э., Даукаев Р. А., Аллаярова Г. Р., Зеленковская Е. Е., Гуськов В. Ю. Оптимизация процедуры пробоподготовки при определении у-гексахлорциклогексана в воде методом газовой 25

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Потрахов Н. Н., Гук К. К., Бессонов В. Б. Контроль промышленных изделий методом микрофокусной рентгенографии ..... 31

Мельников М. М., Прыкина Ю. В., Вагапова Ю. Ж., Костев А. И. Анализ факторов, влияющих на определение степени отверждения эпоксидных покрытий нефтегазопроводных и насосно-компрессорных труб, методом дифференциальной сканирующей калориметрии ...

## МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

Казанцев А. Г., Скоробогатых В. Н., Погорелов Е. В., Пими-	
нов В. А., Королев С. Ю. Определение температурной зависимости	
вязкости разрушения металла толстостенной обечайки с учетом его	
неоднородности	46
Полилов А. Н., Власов Д. Д., Татусь Н. А. Уточненный метод оценки	
модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу образцов из поли-	
мерных композитов	57
Komla J. A., Pluvinage G., Capelle J. Probability of failure of a pipe	
exposed to seismic displacement and internal pressure	70

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Golovina N. Ya. The stress-strain curve model in the form of an extremal of a non-integrable linear variation form 80

38



## 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 университетанауки 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 Штросмайера, 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 Барселоны, 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

ПЛЮВИНАЖ 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. БУГА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБ-РЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

#### Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА



## Published since 1932

#### **Publisher Address:**

JSC "Izdatel'stvo "TEST-71" **Baykov Institute** of Materials Science 49, Leninsky prosp. Moscow 119334, Russia, "Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov"

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

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

> Founder © TEST-ZL Publishing, LLC, 2023

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

> The journal is registered with the Committee on Press of the Russian Federation: No. 016226 of June 18, 1997. **Publishing license** No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 22.01.2023 Format  $60 \times 88^{-1}/8$ . 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.



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

Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I., Ankina V. D., Cher-	
dakova E. N. Modified planar sensors for cefepime determination	5
Brown A. V., Bliznyuk U. A., Borshchegovskaya P. Yu., Ipatova V. S.,	
Khmelevsky O. Yu., Chernyaev A. P., Ananyeva I. A., Rodin I. A.	
Study of the effect of accelerated electrons on the structural characteristics	
of the bovine serum albumin using liquid chromatography-mass spectro-	
metry and high-resolution tandem mass spectrometry	14

Musabirov D. E., Daukaev R. A., Allayarova G. R., Zelenkovskaya E. E., Guskov V. Yu. Optimization of the sample preparation procedure in the determination of y-hexachlorocyclohexane in water by gas chromatography ..... 25

## STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

### PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Potrakhov N. N., Guk K. K., Bessonov V. B. Control of industrial pro-	
ducts by microfocus radiography	31

Melnikov M. M., Prykina Yu. V., Vagapova Yu. Zh., Kostev A. I. Analysis of factors affecting the determination of the degree of curing epoxy coatings of oil and gas pipes by differential scanning calorimetry . . . . 38

## MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

Kazantsev A. G., Skorobogatykh V. N., Pogorelov E. V., Piminov V. A., Korolev S. Yu. Determination of the temperature dependence of the fracture toughness of the metal of a thick-walled shell taking into account the inhomogeneity of the material .....

Polilov A. N., Vlasov D. D., Tatus N. A. A refined method for estimating the interlayer shear modulus by correcting the deflection of polymer composite specimens 57

46

Komla J. A., Pluvinage G., Capelle J. Probability of failure of a pipe ex-70

## **MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION**

Golovina N. Ya. The stress-strain curve model in the form of an extremal of a non-integrable linear variation form 80



## **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, Chemogolovka, 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 Yury A., Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ISAEV Lev K., Doctor of Technical Sciencec, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.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 Iniroscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan , Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia MATVIENKO Yury 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@igic.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

<u>Physical methods of research and monitoring</u> — 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 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/10.26896/1028-6861-2023-89-3-5-13

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЛАНАРНЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕФЕПИМА

## © Елена Григорьевна Кулапина<sup>1\*</sup>, Руслан Кямранович Мурсалов<sup>1</sup>, Ольга Ивановна Кулапина<sup>2</sup>, Влада Денисовна Анкина<sup>2</sup>, Елена Николаевна Чердакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83; \*e-mail: kulapinaeg@mail.ru

<sup>2</sup> Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112; e-mail: olgakulapina@mail.ru

> Статья поступила 19 декабря 2022 г. Поступила после доработки 15 января 2023 г. Принята к публикации 25 января 2023 г.

Разработаны планарные screen-printed потенциометрические сенсоры, чувствительные к цефалоспориновому антибиотику четвертого поколения — цефепиму. Цефепим — амфотерный антибиотик с карбоксильной и аминотиазольной группами, существующий в виде катиона в сильнокислой, цвиттер-иона — в слабокислой и нейтральной, аниона — в щелочной среде. Установлен интервал pH = 1,5-2,0 получения катионных электродных функций для определения цефепима. В качестве электродно-активных компонентов (ЭАК) использованы ассоциаты цефепим-тетрафенилборат; оптимальное содержание ЭАК для планарных сенсоров — 2 – 3 %. Интервалы линейности электродных функций — 1 · 10<sup>-5</sup> –  $1\cdot 10^{-2}$  моль/л, угловые коэффициенты —  $50\pm 2$  мВ/рC, время отклика — 20 с для немодифицированных сенсоров. Показана роль модификатора — наночастиц ZnO — в улучшении электроаналитических свойств сенсоров. Введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси оксида цинка и хлорида цетилпиридиния приводит к снижению предела обнаружения цефепима ( $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л), увеличению углового коэффициента ( $58 \pm 1 \text{ мB/pC}$ ) и интервала линейности электродных функций (1 · 10<sup>-6</sup> – 1 · 10<sup>-2</sup> моль/л), время отклика сенсора — 17 с. Использование ПАВ в качестве сомодификатора электродной поверхности приводит к стабилизации дисперсии наночастиц. Показано применение модифицированных screen-printed сенсоров для определения цефепима в лекарственных и биологических средах, в частности, в слюне.

Ключевые слова: цефепим; планарные потенциометрические сенсоры; наночастицы; катионные поверхностно-активные вещества; лекарственные и биологические среды.

#### MODIFIED PLANAR SENSORS FOR CEFEPIME DETERMINATION

#### © Elena G. Kulapina<sup>1\*</sup>, Ruslan K. Mursalov<sup>1</sup>, Olga I. Kulapina<sup>2</sup>, Vlada D. Ankina<sup>2</sup>, Elena N. Cherdakova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> N. G. Chernyshevsky Saratov National Research State University, 83, ul. Astrakhanskya, Saratov, 410012, Russia; \*e-mail: kulapinaeg@mail.ru

<sup>2</sup> V. I. Razumovsky Saratov State Medical University, 112, ul. Bolshaya Kazach'ya, Saratov, 410012, Russia; e-mail: olgakulapina@mail.ru

Received December 19, 2022. Revised January 15, 2023. Accepted January 25, 2023.

Planar screen-printed potentiometric sensors sensitive to cefepime, cephalosporine antibiotic of the fourth generation, has been developed. Cefepime is an amphoteric antibiotic with carboxyl and aminothiazole groups which exists as a cation in a strongly acidic media, a zwitter-ion in a weakly acidic and neutral media, and as an anion in an alkaline media. The interval of pH = 1.5 - 2.0 is set for obtaining cationic electrode functions for the cefepime determination. Cefepime-tetraphenylborate associates are used as electrode-active components (EAC). The optimal EAC content for planar sensors is 2-3%. The electrode functions are linear in the range of  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$  M, angular coefficients  $50 \pm 2$  mV/pC, response time 20 sec for unmodified cefepime sensors. The role of the modifier, ZnO nanoparticles, in improving the

electroanalytic properties of sensors is shown. The introduction of a binary mixture of zinc oxide and cetylpyridinium chloride into carbon-containing ink leads to a decrease in the detection limit of cefepime  $(1 \times 10^{-6} \text{ M})$ , an increase in the angular coefficient  $(58 \pm 1 \text{ mV/pC})$  and the interval of linearity of electrode functions  $(1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2} \text{ mole/liter})$ , sensor response time being 17 sec. The use of a surfactant as an electrode surface comodifier leads to stabilization of the nanoparticle dispersion. The use of modified screen-printed sensors for the cefepime determination in medicinal and biological media, in particular, in saliva, is shown.

**Keywords:** cefepime; planar potentiometric sensors; nanoparticles; cationic surface-active substances; medicinal and biological media.

#### Введение

Цефепим — цефалоспориновый антибиотик четвертого поколения — обладает расширенным спектром активности в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Цефепим назначают для лечения умеренной и тяжелой внутрибольничной пневмонии, а также инфекций, вызванных множественными лекарственно-устойчивыми микроорганизмами (например, синегнойной палочкой).

Для определения цефепима используют электрохимические [1-4] и спектральные методы [5-7], в том числе, спектрофлуориметрию [8-12], различные виды хроматографии [12-18], капиллярный электрофорез [19], микробиологические [21] и другие методы [22]. Для экспрессного определения антибиотиков в лекарственных препаратах и биологических средах перспективно применение потенциометрических сенсоров [3, 4, 21, 23, 24]. В качестве анализируемых объектов выступают препараты [1, 2, 4-11, 21, 22], образцы мочи человека [3, 17], цельная кровь [18], плазма [10-20] и сыворотка крови [15], спинномозговая жидкость [10, 16].

Для определения антибиотиков используют планарные screen-printed сенсоры [21, 23, 24], в частности, с модифицированными электродами [21, 25], химически измененная поверхность которых проявляет новые качества, используемые в электрохимическом анализе. Чаще всего модификаторами служат проводящие полимеры (полипиррол, полианилин) и наночастицы (НЧ), которые улучшают взаимодействие с аналитом [26]. Наличие НЧ в потенциометрических сенсорах приводит к увеличению аналитического сигнала и повышению селективности по отношению к определяемому веществу [27].

Новый метод изготовления модифицированных углеродными квантовыми точками планарных потенциометрических сенсоров предложен для определения гемифлоксацина [26], наночастицы оксида магния и оксида меди использованы в качестве модификаторов проволочных электродов для определения летрозола в фармацевтических препаратах и биологических образцах [27], наносферы сульфида меди — для определения хлорамфеникола [28], наночастицы магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) — для биологического определения изониазида [29].

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) используются в потенциометрических сенсорах для повышения их чувствительности и селективности [30 – 33]. Так, додецилсульфат натрия применяли в качестве модификатора в планарных сенсорах, чувствительных к эритромицину [30], октилфенолэтоксилат и лаурилсульфат натрия — в антронселективных screen-printed сенсорах [31]. Модификатор является амфифильным, что обеспечивает хорошее диспергирование частиц графита в пасте и широкий выбор функциональных групп (алкилсульфонаты) [33].

В качестве модификаторов сенсоров с трафаретной печатью авторами работы [34] предложены O-(4-(4-(метилтиобензилиденамино)феноксидекан-1-тиол с наночастицами золота для определения Cu (II) и поли-[3-(додецилтио)-N-гексадецилакриламид] — для определения Cr (III) в образцах воды [35].

Стеклоуглеродные электроды, модифицированные карбоксилированными однослойными углеродными нанотрубками и поверхностно-активными веществами в качестве сомодификаторов, предложены для определения морина в листьях шелковицы [32], тимола [36] методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Предложено вольтамперометрическое определение тартразина на электроде, модифицированном наночастицами диоксида церия и бромидом цетилтрифенилфосфония [37].

Таким образом, среди модификаторов электродной поверхности электрохимических сенсоров представляют интерес токопроводящие полимеры и оксиды металлов в высших степенях окисления с ПАВ в качестве сомодификаторов. Показано, что катионные ПАВ — бромиды цетилпиридиния и цетилтрифенилфосфония обеспечивают стабилизацию дисперсий наноматериалов и концентрирование аналитов на поверхности электродов за счет электростатического и гидрофобного взаимодействия [36, 37].

Цель настоящего исследования заключалась в разработке планарных screen-printed потенциометрических сенсоров, чувствительных к цефепиму, и оценке влияния различных модификаторов на их электроаналитические свойства.

#### Экспериментальная часть

Аппаратура и реактивы. В работе использован препарат цефенима (ПАО «Красфарма», Красноярск) — порошок для приготовления раствора для инъекций по 1000 мг во флаконе. Один флакон содержит 1000 мг цефенима в виде стерильной смеси цефенима гидрохлорида и L-аргинина [38].

В работе использовали 0,01 M растворы цефепима в дистиллированной воде, приготовленные по точным навескам антибиотика. Растворы с концентрацией цефепима  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) готовили последовательным разбавлением (pH = 1,5 – 2,0).

В качестве противоиона при синтезе электродно-активных компонентов (ЭАК) использовали тетрафенилборат натрия (ТФБ) с содержанием основного вещества 98,5 % (Chemapol).

Титр ТФБ устанавливали потенциометрическим титрованием стандартным раствором хлорида калия.

Раствор цефенима готовили при pH = 1,5 – 2,0. ЭАК для планарных потенциометрических сенсоров получали смешиванием 50 мл 0,01 M раствора ТФБ и 50 мл 0,01 M раствора цефенима. Осадок выпадал в течение получаса, затем его центрифугировали и высушивали на воздухе в течение суток:

$$Cefp^+T\Phi B^- \leftrightarrow Cefp^+ \bullet T\Phi B^-$$
.

В работе исследовали немодифицированные и модифицированные планарные сенсоры на основе ассоциатов цефепим-тетрафенилбарат  $(C_{\text{РАК}} = 1, 2, 3 \%)$ . Планарные screen-printed сенсоры представляют собой полиуретановую подложку толщиной 0,1 – 0,15 мм с углеродсодержащими чернилами, электродно-активным компонентом, изолятором и токоотводом. Размер сенсоров составлял 30 × 12 мм. Углеродсодержащие чернила содержали смесь порошка углерода, пластификатора (дибутилфталата), растворителя (циклогексанон:ацетон = 1:1), полимерной матрицы (поливинилхлорида) и ЭАК. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при небольшом нагревании до полного растворения компонентов. Оптимальное соотношение компонентов в чернилах: 30 – 32 % порошка углерода, 16 – 18 % ПВХ, 48 – 50 % ДБФ, 1 – 3 % ЭАК.

При изучении немодифицированных сенсоров в углеродсодержащие чернила вносили ЭАК, а в случае модифицированных — ЭАК, наночастицы оксида цинка или бинарные смеси хлорида цетилпиридиния и наночастиц. Для ста-

билизации электродных потенциалов цефепимселективных сенсоров использовали наночастицы оксида цинка (d = 50 нм, Sigma-Aldrich), хлорид цетилпиридиния (ЦПХ) (ОАО «Реактив», Санкт-Петербург) в соотношениях ЭАК:ZnO = = 1:1, ZnO:ЦПХ = 1:2,5 – 1:0,5.

Подготовка сенсоров к работе. Перед проведением измерений планарные сенсоры кондиционировали в течение часа в 0,001 М растворе цефепима.

Электрохимические характеристики сенсоров изучали методом ЭДС с использованием элементов с переносом:

Ag, AgCl/KCl<sub>наd</sub>//исследуемый раствор/углеродсодержащие чернила,

Ag, AgCl/|KCl<sub>нас</sub>//исследуемый раствор/модификатор/углеродосодержащие чернила.

ЭДС цепи измеряли с помощью иономера «Эксперт-00-3(01)» при температуре 20 ± 3 °С (погрешность измерения ЭДС — ±1 мВ); электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Измерения ЭДС в анализируемых растворах проводили от меньшей концентрации к большей.

Время установления стационарного потенциала — время отклика т сенсоров определяли при скачкообразном изменении концентраций цефепима на порядок величины. Измерения проводили в растворах с концентрацией  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л согласно рекомендациям ИЮПАК [41]. Ионную силу  $\mu = 0,1$  создавали добавлением 0,1 М раствора хлорида натрия.

Для контроля значения pH растворов использовали pH-метр pH150XП со стеклянным ЭСЛ-63-07 и хлоридсеребряным ЭВЛ-1МЗ электродами, а также универсальные индикаторные бумаги pH 0 – 12.

Произведение растворимости (*K<sub>s</sub>*) ионных ассоциатов цефепим-тетрафенилборат определяли методом потенциометрического титрования. Точку эквивалентности находили графически [40].

Для отделения белковых компонентов из смешанной слюны применяли центрифугу Centrifuge 5430 R (Eppendorf, Германия).

Спектрофотометрические исследования проводили с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в кварцевых кюветах (l = 1 см).

Определение антибиотиков в модельных водных растворах, лекарственных препаратах, ротовой жидкости проводили способом градуировочного графика; правильность результатов анализа контролировали методом «введено – найдено».

#### Обсуждение результатов

Цефепим (рис. 1) амфотерный антибиотик с карбоксильной и аминотиазольной группами (ИЮПАК: 1-[[7-[[(2-Амино-4-тиазолил)(метокси-









**Рис. 2.** Диаграмма распределения форм цефенима в водном растворе в зависимости от pH: *1* — Cefp<sup>+</sup>; *2* — Cefp<sup>±</sup>; *3* — Cefp<sup>-</sup>

**Fig. 2.** Diagram of the distribution of cefepime forms in aqueous solution depending on pH:  $1 - \text{Cefp}^+$ ;  $2 - \text{Cefp}^\pm$ ;  $3 - \text{Cefp}^-$ 

имно)ацетил]-амино]-2-карбокси-8-оксо-5-тиа-азабицикло[4.2.0]окт-2-ен-3-ил]метил]-1-метилпирролидиния гидроксид) — полусинтетический цефалоспорин четвертого поколения широкого спектра действия [38].

Как и большинство цефалоспоринов, цефепим имеет β-лактамное кольцо, слитое с шестичленным серосодержащим дигидротиазиновым кольцом, что является важным фактором их биологической активности.

Состояние цефепима в водных растворах. Константа диссоциации карбоксильной группы цефепима — 1,3 ± 0,3, аминотиазольной —



**Рис. 3.** Кривая потенциометрического титрования цефенима тетрафенилборатом натрия ( $V_{\rm Cefp} = 1,0$  мл;  $C_{\rm Cefp} = -C_{\rm T\Phi B} = 1\cdot 10^{-2}$  моль/л

Fig. 3. Potentiometric titration curve of cefepime with sodium tetraphenylborate ( $V_{Cefp} = 1.0 \text{ mL}$ ;  $C_{Cefp} = C_{TPB} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )

3,1 ± 0,1 [39]. Цефепим может существовать в виде равновесных форм: аниона L<sup>-</sup> в щелочной среде, цвиттер-иона HL<sup>±</sup> в нейтральной и слабокислой средах и катиона L<sup>+</sup> в кислой среде.

Диаграмма распределения различных форм цефепима при варьировании кислотности среды представлена на рис. 2.

Поскольку исследуемые сенсоры чувствительны к катионам цефепима, электроаналитические свойства сенсоров изучали при pH = 1,5 – 2,0.

Физико-химические характеристики ЭАК на основе ионных ассоциатов цефепим-тетрафенилборат. Состав ионных ассоциатов определяли методом потенциометрического титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора цефепима  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствором тетрафенилбората натрия (рис. 3).

Установлено, что мольное соотношение компонентов в ионных ассоциатах Cefp-TФБ составляет 1:1.

Произведение растворимости ассоциата цефеним-ТФБ рассчитывали по кривым потенциометрическго титрования цефенима тетрафенилборатом натрия [40]:  $K_s = (1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$  (n = 3; P = 0.95).

Тетрафенилборат цефепима является труднорастворимым соединением и может быть использован в качестве электродно-активного ком-

**Таблица 1.** Электроаналитические характеристики планарных немодифицированных сенсоров на основе ионного ассоциата Cefp-TФБ в растворах цефепима при различных концентрациях ЭАК (n=3; P=0.95)

**Table 1.** Electroanalytical characteristics of planar unmodified sensors based on Cefp-TPB ion associate in cefepime solutions for different EAC (n = 3; P = 0.95)

$C_{\Im \mathrm{AK}},$ %	Линейный диапазон электродных функций, моль/л	$S \pm \Delta S$ , мВ/р $C$	$C_{\min}$ , моль/л	$(10^{-4} - 10^{-3} \text{ моль/л})$
1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$46 \pm 2$	$4,9\cdot 10^{-5}$	22
2	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$50 \pm 2$	$1,3\cdot 10^{-5}$	20
3	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$50 \pm 1$	$1,0\cdot 10^{-5}$	17

понента для планарных потенциометрических сенсоров, чувствительных к цефепиму.

Влияние концентрации ЭАК на электроаналитические свойства немодифицированных цефепим-селективных сенсоров. Показано, что исследуемые сенсоры на основе Сеfр-ТФБ ( $C_{\rm ЭАК} = 1, 2, 3 \%$ ) обладают чувствительностью к цефепиму в широком концетрационном интервале (табл. 1).

Содержание активного компонента в чернилах влияет на крутизну электродных функций: при  $C_{3AK} = 1$  % угловой коэффициент составляет 44 – 48 мВ/рС. Увеличение содержания ЭАК в чернилах приводит к возрастанию наклона электродных функций в растворах цефепима. При содержании ЭАК свыше 3 % ухудшаются электроаналитические характеристики сенсоров: не происходит его полного растворения в чернилах, что обусловлено ограниченной растворимостью ЭАК в пластификаторе и неоднородностью чернил.

Интервалы линейности электродных функций сенсоров одинаковы при всех исследуемых концентрациях ЭАК; с увеличением  $C_{\rm ЭАК}$  уменьшаются дрейф потенциала и время отклика. Следовательно, оптимальное содержание ЭАК в чернилах составляет 2-3%.

Влияние модификаторов на электроаналитические характеристики цефепим-селективных сенсоров. На рис. 4 в качестве примера представлены зависимости электродных потенциалов сенсоров на основе ассоциата цефепим-тетрафенилборат в водных растворах цефепима (рН 2,0).

В табл. 2 приведены электроаналитические характеристики различных цефепим-селективных планарных сенсоров.

Из рис. 4. и табл. 2 следует, что планарные сенсоры на основе Сеfp-ТФБ обладают чувствительностью к цефепиму в широком концентрационном интервале. Для немодифицированных сенсоров в растворах цефепима характерны заниженные угловые коэффициенты электродных функций (48 – 50) и значительный дрейф потенциала (3 – 5 мВ/сут). Введение оксида цинка в углеродсодержащие чернила сенсоров приводит к улучшению их характеристик (см. табл. 2). Кроме оксида цинка, в качестве модификаторов мы ранее использовали наночастицы оксида меди, оксида никеля и др., оказывающие аналогичное влияние.



Рис. 4. Электродные функции планарных сенсоров в растворах цефепима: 1 — немодифицированные; 2 — модифицированные наночастицами оксида цинка; 3 — модифицированные наночастицами оксида цинка с сомодификатором ЦПХ ( $C_{\text{рак}} = 2\%$ )

**Fig. 4.** Electrode functions of planar sensors in cefepime solutions: unmodified (1), nanoparticle-modified zinc oxide (2), nanoparticle-modified zinc oxide with CPH comodifier (3) ( $C_{\rm EAC} = 2 \%$ )

Угловые коэффициенты электродных функций для модифицированных сенсоров соответствуют теоретическим значениям для однозарядных ионов, время отклика составило 17 с в  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворах цефепима, дрейф потенциала — 2-3 мВ/сут, срок службы сенсоров — 2-3 мес.

В литературе описано применение ПАВ совместно с оксидами металлов в качестве модификаторов поверхности электрохимических сенсоров [30 – 37], однако нет упоминаний об использовании ПАВ в качестве сомодификаторов сенсоров, чувствительных к цефалоспориновым антибиотикам. Сомодификаторы обеспечивают хорошее диспергирование частиц графита в пасте, стабилизацию дисперсий наноматериалов и концентрирование аналитов на поверхности электродов за счет электростатического и гидрофобного взаимодействия, что приводит к улучшению электроаналитических свойств сенсоров. Использование в качестве сомодификатора хлорида цетилпиридиния приводит к улучшению электроаналитических свойств планарных сенсоров, при этом снижается предел обнаружения, угловые коэффициенты электродных функций соответствуют теоретическим для однозарядных ионов, увеличивается интервал линейности электродных функций.

**Таблица 2.** Электрохимические характеристики планарных сенсоров в водных растворах цефенима (n = 3; P = 0.95) **Table 2.** Electrochemical characteristics of planar sensors in aqueous solutions of cefepime (n = 3; P = 0.95)

<b>Table 2.</b> Electrochemical characteristics of planar sensors in aqueous solutions of cerephine $(n - 5, 1 - 0.55)$						
Модификатор	E = f(C), моль/л	$S \pm \Delta S$ , мВ/р $C$	т, с $(1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)	$C_{\min}$ , моль/л		
Немодифицированные	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$50\pm2$	~20	$1\cdot 10^{-5}$		
Наночастицы ZnO	$1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$56 \pm 1$	$\sim 15$	$1\cdot 10^{-5}$		
Наночастицы ZnO + ЦПХ	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$	$58 \pm 1$	~17	$1 \cdot 10^{-6}$		



**Рис. 5.** Электродные функции немодифицированных (1) и модифицированных оксидом цинка (2) планарных сенсоров в растворах цефепима на фоне смешанной слюны

**Fig. 5.** Electrode functions of unmodified (1) and zinc oxide-modified (2) planar sensors in cefepime solutions against the background of mixed saliva

Проведено определение цефепима в модельных растворах лекарственных препаратов с использованием модифицированных ZnO и ЦПХ планарных сенсоров (табл. 3).

Как видно из табл. 3, планарные сенсоры, модифицированные наночастицами оксида цинка и ЦПХ, могут быть применены для экспрессного определения цефепима в лекарственных препаратах. Относительная погрешность определения цефепима не превышает 8 %.

Потенциометрическая селективность исследуемых сенсоров. Планарные сенсоры чувствительны к катионам цефепима, поэтому их определению не мешают другие цефалоспорины, поскольку их определяют при рН 5–6 в виде анионов (используют сенсоры на основе ассоциатов тетраалкиламмония с комплексными соединениями серебро-антибиотик) [21, 23, 24]. Коэффициенты потенциометрической селективности сенсоров определяли по отношению к катионам натрия, калия, магния, кальция, которые могут оказывать существенное влияние на отклик сенсора в смешанной слюне (жидкости ротовой полости, ЖРП), методом биионных потенциалов [41].

**Таблица 3.** Результаты потенциометрического определения цефенима в растворах лекарственного препарата (n = 3; P = 0.95)

**Table 3.** Results of potentiometric cefepime determination in drug solutions (n = 3; P = 0.95)

Введено <i>m</i> , мг/10 мл	Найдено $m_{ m cp} \pm \Delta m$ , мг/10 мл	$S_r$	D, %
12,7	$12{,}1\pm0{,}4$	0,01	4,7
8,5	$8{,}1\pm0{,}4$	0,02	4,7
2,6	$2,5\pm0,1$	0,02	3,8
1,3	$1,2\pm0,1$	0,03	7,6
0,85	$0,8\pm0,1$	0,05	3,5

Сенсоры, чувствительные к цефепиму, характеризуются селективностью по отношению к основному иону ( $K_{i/j} \ll 1$ ). Полученные коэффициенты селективности свидетельствуют о возможности определения цефепима при 1000 – 9000-кратных избытках мешающих неорганических ионов, что важно при определении антибиотика в биологических жидкостях.

Исследование поведения сенсоров в жидкости ротовой полости. Слюна является клинически информативной биологической жидкостью, которая может быть использована в лабораторной и клинической диагностике, а также для мониторинга содержания антибиотиков при лечении пациентов с инфекционными заболеваниями [42, 43].

Пробу собственной ЖРП собирали через два часа после еды в чистые полиэтиленовые пробирки, центрифугировали в течение 15 мин при 4000 мин<sup>-1</sup> для отделения белков и остатков пищи. Для исключения белкового отравления сенсоры предварительно кондиционировали в чистой ЖРП (без антибиотика) в течение 20 – 30 мин [23]. В подготовленные пробы ротовой жидкости вносили растворы цефепима различных концентраций и измеряли ЭДС с использованием немодифицированных и модифицированных оксидом цинка сенсоров (рис. 5).

На фоне ЖРП происходит уменьшение угловых коэффициентов электродных функций и времени отклика.

Результаты определения цефепима с использованием модифицированных наночастицами оксида цинка сенсоров в ротовой жидкости с внесенными добавками антибиотика представлены в табл. 4.

Относительная погрешность определения антибиотика на фоне ЖРП не превышает 9 %. Полученные данные свидетельствуют о применимости исследуемых сенсоров для потенциометрического определения антибиотика в смешанной слюне.

Таблица 4.	Содержание цефепима в лекарственном пре-	-
парате на фо	не ротовой жидкости ( $n=3; P=0,95$ )	

Table 4.	The conte	nt of cefep	ime in the	drug product	aga-
inst the b	ackground	of oral flu	id (n = 3; I)	P = 0.95)	

Введено, мг/3 мл	Найдено $m \pm \Delta m$ , мг/3 мл	$S_r$	D, %
4,2	$4{,}0\pm0{,}3$	0,03	4,7
1,3	$1,2\pm0,1$	0,03	7,6
1,1	$1,0\pm0,1$	0,04	9,0
0,42	$0,4\pm0,05$	0,05	4,8
0,21	$0,2\pm0,02$	0,04	4,8

#### Заключение

В настоящей работе предложены немодифицированные и модифицированные планарные потенциометрические сенсоры для определения цефепима на основе ионных ассоциатов цефепим-тетрафенилборат, определены их электроаналитические свойства. Оценены физико-химические характеристики ассоциата — соотношение компонентов и произведение растворимости. Исследуемый ионный ассоциат является малорастворимым ( $K_s = n \cdot 10^{-8}$ ) и может быть использован в качестве активного компонента планарных цефепим-селективных сенсоров.

В качестве модификаторов использованы наночастицы оксида цинка и бинарные смеси ZnO-хлорид цетилпиридиния. Показана роль сомодификатора (ЦПХ) в улучшении электроаналитических свойств планарных сенсоров, чувствительных к цефепиму: снижение предела обнаружения, увеличение интервалов линейности и угловых коэффициентов электродных функций.

Предложенные модифицированные screenprinted сенсоры могут быть использованы для определения цефепима в лекарственных препаратах и ротовой жидкости.

#### Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-00420.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Chauhan N., Balayan S., Gupta S., et al. Enzyme-based sensing on nanohybrid film coated over FTO electrode for highly sensitive detection of antibiotics / Bioprocess Biosyst. Eng. 2021. Vol. 44. N 12. P. 2469 2479. DOI: 10.1007/s00449-021-02618-3
- Shahrokhian S., Hosseini-Nassaba N., Ghalkhaniac M. Construction of Pt nanoparticle-decorated graphene nanosheets and carbon nanospheres nanocomposite-modified electrodes: application to ultrasensitive electrochemical determination of cefepime / RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 15. P 7786 – 7794. DOI: 10.1039/c3ra44309d
- Erkmen C., Palabiyik B. B., Uslu B. Sensitive electrochemical determination of Cefpirome in human urine using differential pulse voltammetry / CSJ. 2021. Vol. 42. N 3. P. 593 – 601. DOI: 10.17776/csj.900483
- Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Каренко В. А. Потенциометрические сенсоры для определения цефепима в водных и биологических средах / Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16. № 2. С. 138 – 143. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-138-143
- Papanna R. K., Krishnegowda J. B., Nagaraja P. Spectrophotometric method for the determination of cefepime, cefazolin sodium and cefalothin sodium in pure and pharmaceutical dosage forms by using ninhydrin / Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 2015. Vol. 7. N 5. P. 194 – 199.
- Hashim H. J., Abood N. K., Nief O. A. Spectroscopic estimation of cefepime by using batch, cloud point extraction and flow injection analysis methods / Egypt. J. Chem. 2021. Vol. 64. N 12. P. 6971 – 6800. DOI: 10.21608/ejchem.2021.62847.3440

- Farid N. F., Abdelwahab N. S. New ecological method for determination of different β-lactams: application to real human plasma samples / RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 34. P. 19539 – 19548. DOI: 10.1039/C9RA02671A
- Abdel-Aziz H., Tolba M. M., El-Enany N., et al. Green and sensitive spectrofluorimetric method for the determination of two cephalosporins in dosage forms / R. Soc. Open Sci. 2021. Vol. 8. N 8. P. 210329 – 210342. DOI: 10.1098/rsos.210329
- Huang Y., Zhang Y., Yan Z., Liao S. Assay of ceftazidime and cefepime based on fluorescence quenching of carbon quantum dots / Lumenescence. 2015. Vol. 30. N 7. P. 1133 – 1139. DOI: 10.1002/bio.2871
- Derayea S. M., Hytham M. A., Abdelmageed O. H., Haredy A. M. New valid spectrofluorimetric method for determination of selected cephalosporins in different pharmaceutical formulations using safranin as fluorophore / Spectrochim. Acta, Part A. 2016. Vol. 153. P. 655 – 660. DOI: 10.1016/j.saa.2015.10.001
- El-Hamd M. A., Alia R., Haredy A. M., et al. Application of Hantzsch reaction as a new method for spectrofluorimetric determination of some cephalosporins / J. Appl. Pharm. Sci. 2017. Vol. 7. N 2. P. 147 – 155. DOI: 10.7324/JAPS.2017.70220
- Legrand T., Vodovar D., Tournier N., et al. Simultaneous Determination of Eight β-Lactam Antibiotics, Amoxicillin, Cefazolin, Cefepime, Cefotaxime, Ceftazidime, Cloxacillin, Oxacillin, and Piperacillin, in Human Plasma by Using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection / Antimicrob. Agents Chemother. 2016. Vol. 60. N 8. P. 4734 – 4742. DOI: 10.1128/AAC.00176-16
- Rehm S., Rentsch K. HILIC LC-MS/MS method for the quantification of cefepime, imipenem and meropenem / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 186. P. 113289 – 113296. DOI: 10.1016/j.jpba.2020.113289
- Dabrowska M., Opoka W., Starek M. Determination of cefuroxime axetil and cefepime in biological materials by thin-layer chromatography densitometry / J. Planar Chromatogr. 2017. Vol. 30. N 4. P. 291 298. DOI: 10.1556/1006.2017.30.4.9
- Bjergum M. W., Barreto E. F., Scheetz M. H., et al. Stability and validation of a high-throughput LC-MS/MS method for the quantification of cefepime, meropenem, and piperacillin and tazobactam in Serum / J. Appl. Lab. Med. 2021. Vol. 6. N 5. P. 1202 – 1212. DOI: 10.1093/jalm/jfab036
- 16. Bellouard R., Deslandes G., Morival C., et al. Simultaneous determination of eight  $\beta$ -lactam antibiotics in human plasma and cerebrospinal fluid by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 178. P. 112904 – 112912. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.112904
- Moorthy G. S., Vedar C., Zane N. R., et al. Development and validation of a volumetric absorptive microsampling-liquid chromatography mass spectrometry method for the analysis of cefepime in human whole blood: Application to pediatric pharmacokinetic study / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 179. N 3. P. 113002 – 113033. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.113002
- Kummer M., Šestáková N., Theurillat R., Thormann W. Monitoring of cefepime in urine by micellar electrokinetic capillary chromatography with UV detection and liquid chromatography coupled to mass spectrometry / J. Sep. Sci. 2018. Vol. 41. N 21. P. 4067 – 4074. DOI: 10.1002/jssc.201800763
- Al-Attas A., Nasr J. J., El-Enany N., Belal F. A green capillary zone electrophoresis method for the simultaneous determination of piperacillin, tazobactam and cefepime in pharmaceutical formulations and human plasma / Biomed. Chromatogr. 2015. Vol. 29. N 12. P. 1811 – 1818. DOI: 10.1002/bmc.3500
- Saviano M. A., Lourenco F. R. Rapid microbiological methods (RMMs) for evaluating the activity of cephalosporin antibiotics employing triphenyltetrazolium chloride / Talanta. 2018. Vol. 185. P. 520 527. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.04.020
- Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Планарные потенциометрические сенсоры на основе углеродных материалов для определения цефотаксима и цефуроксима / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 145 – 152. DOI: 10.31857/S0044450220020115

- Ali R., Ali H. R., Batakoushy H. A., et al. A reductant colorimetric method for the rapid detection of certain cephalosporins via the production of gold and silver nanoparticles / Microchem. J. 2019. Vol. 146. P. 864 871. DOI: 10.1016/j.microc.2019.02.023
- 23. Кулапина Е. Г., Тютликова М. С., Кулапина О. И., Дубасова А. Е. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков в лекарственных препаратах и ротовой жидкости / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 7. С. 63 – 70. DOI: 10.1134/S0044450219070156
- 24. Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Чердакова Е. Н., Анкина В. Д. Потенциометрические сенсоры, чувствительные к некоторым цефалоспориновым антибиотикам: свойства, применение / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 8. С. 721 – 733. DOI: 10.31857/S004440222080059
- Pavón E., Martín-Rodríguez R., Perdigón A., Alba M. D. New trends in nanoclay-modified sensors / Inorganics. 2021. Vol. 9. N 6. P. 43 - 66. DOI: 10.3390/inorganics9060043
- Ayad M. F., Trabik Y. A., Abdelrahman M. H., et al. Potentiometric carbon quantum dots-based screen-printed arrays for nano-tracing gemifloxacin as a model fluoroquinolone implicated in antimicrobial resistance / Chemosensors. 2020. Vol. 9. N 8. P. 8 24. DOI: 10.3390/chemosensors9010008
- Shawky A. M., El-Tohamy M. F. Highly functionalized modified metal oxides polymeric sensors for potentiometric determination of letrozole in commercial oral tablets and biosamples / Polymers. 2021. Vol. 13. N 9. P. 1384 – 1401. DOI: 10.3390/polym13091384
- Govindasamy M., Kumaravel S., Ramalingam R. J., et al. Facile synthesis of copper sulfide decorated reduced graphene oxide nanocomposite for high sensitive detection of toxic antibiotic in milk / Ultrason. Sonochem. 2019. Vol. 52. P. 382 – 390. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.12.015
- Shabani R., Rizi Z. L., Moosavi R. Selective potentiometric sensor for isoniazid ultra-trace determination based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CPE) / Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. Vol. 14. N 3. P. 241 – 249.
- Veseli A., Mullallari F., Balidemaj F., et al. Electrochemical determination of erythromycin in drinking water resources by surface modified screen-printed carbon electrodes / Microchem. J. 2019. Vol. 148. P. 412 – 418. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.086
- Prinith N. S., Manjunatha J. G. Surfactant modified electrochemical sensor for determination of anthrone — a cyclic voltammetry / Mater. Sci. Technol. 2019. Vol. 2. N 3. P. 408 – 416. DOI: 10.1016/j.mset.2019.05.004
- 32. Ziyatdinova G., Ziganshina E., Budnikov H. Electrooxidation of morin on glassy carbon electrode modified by carboxylated single-walled carbon nanotubes and surfactants / Electrochim. Acta. 2014. Vol. 145. P. 209 – 216. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.062
- 33. Digua K., Kauffmann J. M., Delplancke J. L. Surfactant modified carbon paste electrode: Part 1: Electrochemical and microscopic characterization / Electroanalysis. 1994. Vol. 6. N 5 - 6. P. 451 - 458. DOI: 10.1002/elan.1140060515
- 34. Ali T. A., Abd-Elaal A. A., Mohamed G. G. Screen printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu (II) in different water samples / Microchem. J. 2021. Vol. 160. 105693. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105693
- Ali T. A., Al-Sabagh A. Synthesis of thiol amine surfactant for sensor fabrication to determine chromium (III) ions in different water samples / Egypt. J. Chem. 2020. Vol. 64. N 1. P. 177 – 185. DOI: 10.21608/ejchem.2020.37861.2780
- 36. Зиятдинова Г. К., Ромашкина С. А., Зиганшина Э. Р., Будников Г. К. Вольтамперометрическое определение тимола на электроде, модифицированном соиммобилизованными карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками и поверхностно-активными веществами / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 52 – 59. DOI: 10.7868/S0044450218010073

- 37. Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Вольтамперометрическое определение татразина на электроде, модифицированном наночастицами диоксида церия и цетилтрифенилфосфоний бромидом / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 6. С. 514 – 521. DOI: 10.31857/S0044450222060202
- Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая Волна, 2021. — 1216 с.
- Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и пефалоспоринов. — Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. — 104 с.
- Марьянов Б. М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001. — 158 с.
- Белюстин А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения. — СПб.: Лань, 2015. — 336 с.
- Teubl B. J., Stojkovic B., Docter D., et al. The effect of saliva on the fate of nanoparticles / Clin. Oral Invest. 2018. Vol. 22. N 2. P. 929 – 940. DOI: 10.1007/s00784-017-2172-5
- 43. Савинов С. С., Анисимов А. А. Влияние условий отбора образцов слюны человека на результаты определения макрои микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 327 – 332. DOI: 10.31857/S0044450220040143

#### REFERENCES

- Chauhan N., Balayan S., Gupta S., et al. Enzyme-based sensing on nanohybrid film coated over FTO electrode for highly sensitive detection of antibiotics / Bioprocess Biosyst. Eng. 2021. Vol. 44. N 12. P. 2469 – 2479. DOI: 10.1007/s00449-021-02618-3
- Shahrokhian S., Hosseini-Nassaba N., Ghalkhaniac M. Construction of Pt nanoparticle-decorated graphene nanosheets and carbon nanospheres nanocomposite-modified electrodes: application to ultrasensitive electrochemical determination of cefepime / RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 15. P. 7786 – 7794. DOI: 10.1039/c3ra44309d
- Erkmen C., Palabiyik B. B., Uslu B. Sensitive electrochemical determination of Cefpirome in human urine using differential pulse voltammetry / CSJ. 2021. Vol. 42. N 3. P. 593 – 601. DOI: 10.17776/csj.900483
- Kulapina E. G., Kulapina O. I., Karenko V. A. Potentiometric sensors for determination of cefepime in water and biological environments / Izv. Saratov. Univ. Nov. Ser. Ser. Khim. Biol. Ékol. 2016. Vol. 16. N 2. P. 138 – 143 [in Russian]. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-138-143
- Papanna R. K., Krishnegowda J. B., Nagaraja P. Spectrophotometric method for the determination of cefepime, cefazolin sodium and cefalothin sodium in pure and pharmaceutical dosage forms by using ninhydrin / Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 2015. Vol. 7. N 5. P. 194 – 199.
- Hashim H. J., Abood N. K., Nief O. A. Spectroscopic estimation of cefepime by using batch, cloud point extraction and flow injection analysis methods / Egypt. J. Chem. 2021. Vol. 64. N 12. P. 6971 – 6800. DOI: 10.21608/ejchem.2021.62847.3440
- 7. Farid N. F., Abdelwahab N. S. New ecological method for determination of different  $\beta$ -lactams: application to real human plasma samples / RSC Adv. 2019. Vol. 9. N 34. P. 19539 19548. DOI: 10.1039/C9RA02671A
- Abdel-Aziz H., Tolba M. M., El-Enany N., et al. Green and sensitive spectrofluorimetric method for the determination of two cephalosporins in dosage forms / R. Soc. Open Sci. 2021. Vol. 8. N 8. P. 210329 – 210342. DOI: 10.1098/rsos.210329
- Huang Y., Zhang Y., Yan Z., Liao S. Assay of ceftazidime and cefepime based on fluorescence quenching of carbon quantum dots / Lumenescence. 2015. Vol. 30. N 7. P. 1133 – 1139. DOI: 10.1002/bio.2871
- Derayea S. M., Hytham M. A., Abdelmageed O. H., Haredy A. M. New valid spectrofluorimetric method for determination of selected cephalosporins in different pharmaceutical formulations using safranin as fluorophore / Spectrochim. Acta, Part A. 2016. Vol. 153. P. 655 – 660. DOI: 10.1016/j.saa.2015.10.001
- 11. El-Hamd M. A., Alia R., Haredy A. M., et al. Application of Hantzsch reaction as a new method for spectrofluorimetric de-

termination of some cephalosporins / J. Appl. Pharm. Sci. 2017. Vol. 7. N 2. P. 147 – 155. DOI: 10.7324/JAPS.2017.70220

- Legrand T., Vodovar D., Tournier N., et al. Simultaneous Determination of Eight β-Lactam Antibiotics, Amoxicillin, Cefazolin, Cefepime, Cefotaxime, Ceftazidime, Cloxacillin, Oxacillin, and Piperacillin, in Human Plasma by Using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection / Antimicrob. Agents Chemother. 2016. Vol. 60. N 8. P. 4734 – 4742. DOI: 10.1128/AAC.00176-16
- Rehm S., Rentsch K. HILIC LC-MS/MS method for the quantification of cefepime, imipenem and meropenem / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 186. P. 113289 – 113296. DOI: 10.1016/j.jpba.2020.113289
- Dabrowska M., Opoka W., Starek M. Determination of cefuroxime axetil and cefepime in biological materials by thin-layer chromatography densitometry / J. Planar Chromatogr. 2017. Vol. 30. N 4. P. 291 298. DOI: 10.1556/1006.2017.30.4.9
- Bjergum M. W., Barreto E. F., Scheetz M. H., et al. Stability and validation of a high-throughput LC-MS/MS method for the quantification of cefepime, meropenem, and piperacillin and tazobactam in Serum / J. Appl. Lab. Med. 2021. Vol. 6. N 5. P. 1202 – 1212. DOI: 10.1093/jalm/jfab036
- Bellouard R., Deslandes G., Morival C., et al. Simultaneous determination of eight β-lactam antibiotics in human plasma and cerebrospinal fluid by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 178. P. 112904 – 112912. DOI: 10.1016/j.jpba.2019.112904
- Moorthy G. S., Vedar C., Zane N. R., et al. Development and validation of a volumetric absorptive microsampling- liquid chromatography mass spectrometry method for the analysis of cefepime in human whole blood: Application to pediatric pharmacokinetic study / J. Pharm. Biomed. Anal. 2020. Vol. 179. N 3. P. 113002 – 113033.
  - DOI: 10.1016/j.jpba.2019.113002
- Kummer M., Šestáková N., Theurillat R., Thormann W. Monitoring of cefepime in urine by micellar electrokinetic capillary chromatography with UV detection and liquid chromatography coupled to mass spectrometry / J. Sep. Sci. 2018. Vol. 41. N 21. P. 4067 – 4074. DOI: 10.1002/jssc.201800763
- Al-Attas A., Nasr J. J., El-Enany N., Belal F. A green capillary zone electrophoresis method for the simultaneous determination of piperacillin, tazobactam and cefepime in pharmaceutical formulations and human plasma / Biomed. Chromatogr. 2015. Vol. 29. N 12. P. 1811 – 1818. DOI: 10.1002/bmc.3500
- Saviano M. A., Lourenco F. R. Rapid microbiological methods (RMMs) for evaluating the activity of cephalosporin antibiotics employing triphenyltetrazolium chloride / Talanta. 2018. Vol. 185. P 520 – 527. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.04.020
- Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D. Screen-printed potentiometric sensors based on carbon materials for determining cefotaxime and cefuroxime / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 2. P. 231 – 237. DOI: 10.1134/S1061934820020100
- 22. Ali R., Ali H. R., Batakoushy H. A., et al. A reductant colorimetric method for the rapid detection of certain cephalosporins via the production of gold and silver nanoparticles / Microchem. J. 2019. Vol. 146. P. 864 – 871. DOI: 10.1016/j.microc. 2019.02.023
- Kulapina E. G., Tyutlikova M. S., Kulapina O. I., Dubasova A. E. Solid-contact potentiometric sensors for the determination of some cephalosporin antibiotics in pharmaceuticals and oral fluid / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 2. P. 52 – 58. DOI: 10.1134/S1061934819070128
- Kulapina E. G., Kulapina O. I., Cherdakova E. N., Ankina V. D. Potentiometric sensors sensitive to some cephalosporin antibiotics: properties, application / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 8. P. 963 – 973. DOI: 10.1134/S1061934822080056
- Pavón E., Martín-Rodríguez R., Perdigón A., Alba M. D. New trends in nanoclay-modified sensors / Inorganics. 2021. Vol. 9. N 6. P. 43 – 66. DOI: 10.3390/inorganics9060043
- 26. Ayad M. F., Trabik Y. A., Abdelrahman M. H., et al. Potentiometric carbon quantum dots-based screen-printed ar-

rays for nano-tracing gemifloxacin as a model fluoroquinolone implicated in antimicrobial resistance / Chemosensors. 2020. Vol. 9. N 8. P. 8 – 24. DOI: 10.3390/chemosensors9010008

- Shawky A. M., El-Tohamy M. F. Highly functionalized modified metal oxides polymeric sensors for potentiometric determination of letrozole in commercial oral tablets and biosamples / Polymers. 2021. Vol. 13. N 9. P. 1384 – 1401. DOI: 10.3390/polym13091384
- Govindasamy M., Kumaravel S., Ramalingam R. J., et al. Facile synthesis of copper sulfide decorated reduced graphene oxide nanocomposite for high sensitive detection of toxic antibiotic in milk / Ultrason. Sonochem. 2019. Vol. 52. P. 382 – 390. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.12.015
- Shabani R., Rizi Z. L., Moosavi R. Selective potentiometric sensor for isoniazid ultra-trace determination based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CPE) / Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. Vol. 14. N 3. P. 241 – 249.
- Veseli A., Mullallari F., Balidemaj F., et al. Electrochemical determination of erythromycin in drinking water resources by surface modified screen-printed carbon electrodes / Microchem. J. 2019. Vol. 148. P. 412 – 418. DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.086
- Prinith N. S., Manjunatha J. G. Surfactant modified electrochemical sensor for determination of anthrone — a cyclic voltammetry / Mater. Sci. Technol. 2019. Vol. 2. N 3. P. 408 – 416. DOI: 10.1016/j.mset.2019.05.004
- 32. Ziyatdinova G., Ziganshina E., Budnikov H. Electrooxidation of morin on glassy carbon electrode modified by carboxylated single-walled carbon nanotubes and surfactants / Electrochim. Acta. 2014. Vol. 145. P. 209 – 216. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.062
- 33. Digua K., Kauffmann J. M., Delplancke J. L. Surfactant modified carbon paste electrode: Part 1: Electrochemical and microscopic characterization / Electroanalysis. 1994. Vol. 6. N 5 - 6. P. 451 - 458. DOI: 10.1002/elan.1140060515
- 34. Ali T. A., Abd-Elaal A. A., Mohamed G. G. Screen printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu (II) in different water samples / Microchem. J. 2021. Vol. 160. 105693. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105693
- Ali T. A., Al-Sabagh A. Synthesis of thiol amine surfactant for sensor fabrication to determine chromium (III) ions in different water samples / Egypt. J. Chem. 2020. Vol. 64. N 1. P. 177 – 185. DOI: 10.21608/ejchem.2020.37861.2780
- 36. Ziyatdinova G. K., Romashkina S. A., Ziganshina E. R., Budnikov H. C. Voltammetric determination of thymol on an electrode modified by coimmobilized carboxylated multiwalled carbon nanotubes and surfactants / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 1. P. 63 – 70. DOI: 10.1134/S1061934818010148
- Ziyatdinova G. K., Budnikov H. C. Voltammetric determination of tartrazine on an electrode modified with cerium dioxide nanoparticles and cetyltriphenylphosphonium bromide / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 6. P. 664 – 670. DOI: 10.1134/S106193482206017X
- Mashkovsky M. D. Medicines. Moscow: Novaya volna, 2021. — 1216 p. [in Russian].
- Alekseev V. G. Bioinorganic chemistry of penicillins and cephalosporins. — Tver': Tver. Gos. Univ., 2009. — 104 p. [in Russian].
- Maryanov B. M. Linearization method in instrumental titrimetry. — Tomsk: Izd. Tomsk. Univ., 2001. — 158 p. [in Russian].
- Belyustin A. A. Potentiometry: physical and chemical basics and applications. — St. Petersburg: Lan', 2015. — 336 p. [in Russian].
- Teubl B. J., Stojkovic B., Docter D., et al. The effect of saliva on the fate of nanoparticles / Clin. Oral Invest. 2018. Vol. 22. N 2. P. 929 – 940. DOI: 10.1007/s00784-017-2172-5
- Savinov S. S., Anisimov A. A. Effect of conditions for sampling of human saliva on the results of determination of macroand micronutrients / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 4. P. 453 – 458. DOI: 10.1134/S1061934820040139

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-14-24

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

- © Аркадий Владимирович Браун<sup>1</sup>, Ульяна Александровна Близнюк<sup>2,3</sup>, Полина Юрьевна Борщеговская<sup>2,3</sup>, Виктория Сергеевна Ипатова<sup>3</sup>, Олег Юрьевич Хмелевский<sup>2</sup>, Александр Петрович Черняев<sup>2,3</sup>, Ирина Алексеевна Ананьева<sup>1</sup>, Игорь Александрович Родин<sup>1,4\*</sup>
- <sup>1</sup> Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
- <sup>2</sup> Физический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
- <sup>3</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
- <sup>4</sup> Первый МГМУ имени И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), кафедра эпидемиологии и доказательной медицины, Россия, 119435, Москва, ул. Б. Пироговская, д. 2, стр. 2; \*e-mail: igorrodin@yandex.ru

Статья поступила 2 ноября 2022 г. Поступила после доработки 2 ноября 2022 г. Принята к публикации 21 декабря 2022 г.

Предложен метод количественной оценки влияния дозы ионизирующего излучения на структурные характеристики бычьего сывороточного альбумина (БСА) в водном растворе путем идентификации уникальных пептидов доменных структур белка с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. БСА с начальной концентрацией 500 мг/л в физиологическом растворе облучали пучком ускоренных электронов с максимальной энергией 1 МэВ при среднем токе пучка 1 мкА, средняя мощность дозы составляла 18,5 Гр/с. Поглощенную дозу в объеме образца оценивали с помощью ферросульфатного дозиметра Фрикке. После облучения раствора БСА в дозах 0,3, 0,6, 1, 8 и 20 кГр проводили анализ структурной целостности нативной формы белка и количественную оценку его содержания. Для этого путем центрифугирования отделяли соединения с массой более 30 кДа, затем осуществляли ферментативный гидролиз БСА с добавлением раствора трипсина и повторно отделяли образовавшиеся пептиды с массой более 10 кДа. Полученные образцы анализировали методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (ВЖЭХ-МС/МС). Далее оценивали содержание неповрежденных молекул белка путем определения концентраций уникальных пептидов, соответствующих каждому из трех доменов, на которые разделялась аминокислотная последовательность БСА. С использованием разработанного подхода установлено изменение естественной конформации исследуемого белка (его денатурация) в водных пробах в результате воздействия ионизирующего излучения в дозах 0,3 – 20 кГр: в среднем у 71 % белковых молекул при дозе облучения до 1 кГр, у 79 % молекул при дозе 4 кГр и 99 – 100 % молекул при дозах 8 и 20 кГр.

Ключевые слова: масс-спектрометрия высокого разрешения; высокоэффективная жидкостная хроматография; ускоренные электроны; радиационная обработка; бычий сывороточный альбумин; пептиды ВСА; трипсинолиз белков.

## STUDY OF THE EFFECT OF ACCELERATED ELECTRONS ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE BOVINE SERUM ALBUMIN USING LIQUID CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY AND HIGH-RESOLUTION TANDEM MASS SPECTROMETRY

© Arkady V. Brown<sup>1</sup>, Ulyana A. Bliznyuk<sup>2,3</sup>, Polina Yu. Borshchegovskaya<sup>2,3</sup>, Victoria S. Ipatova<sup>3</sup>, Oleg Yu. Khmelevsky<sup>2</sup>, Alexander P. Chernyaev<sup>2,3</sup>, Irina A. Ananyeva<sup>1</sup>, Igor A. Rodin<sup>1,4\*</sup>

- <sup>1</sup> Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.
- <sup>2</sup> Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1-2, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.
- <sup>3</sup> Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Russia, 1-2, Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia.
- <sup>4</sup> I. M. Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Sechenov University), Department of Epidemiology and Evidence-Based Medicine, 2-2, B. Pirogovskaya ul., Moscow, 119435, Russia; \*e-mail: igorrodin@yandex.ru

Received November 2, 2022. Revised November 2, 2022. Accepted December 21, 2022.

A method for quantification of the dose effect of ionizing radiation on the structural characteristics of bovine serum albumin (BSA) in aqueous solution through identification of unique peptides of protein domain structures using high-resolution liquid chromatography-mass spectrometry is proposed. BSA with the initial concentration of 500 mg/liter in a physiological solution was exposed to irradiation at a dose rate of 18.5 Gy/sec using an accelerated electron beam with the maximum energy of 1 MeV at an average beam current of 1 µA. The absorbed dose in the sample volume was estimated using a Fricke (ferrous sulphate) dosimeter. After irradiation of BSA solution at 0.3, 0.6, 1.8, and 20 kGy, we analyzed the structural integrity of the protein native form and then quantified the content. For this, masses more than 30 kDa were removed using centrifugation. Then BSA was subjected to enzymatic hydrolysis with the addition of trypsin solution, and the resulting peptides with a mass of more than 10 kDa were repeatedly removed. The resultant samples were then examined using liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS) and high-resolution tandem mass spectrometry (HRMS-MS/MS). The content of intact protein molecules was assessed by determining the concentrations of unique peptides corresponding to each of the three domains into which the amino acid sequence of BSA was divided. Using the developed methodology, a change in the natural conformation of bovine serum albumin (denaturation) in water samples induced by ionizing radiation at a dose ranging from 0.3 to 20 kGy was revealed on average in 71% of protein molecules exposed to doses up to 1 kGy, in 79% of molecules exposed to doses of 4 kGy, and in 99 % to 100% of molecules exposed to doses of 8 and 20 kGy.

**Keywords:** high resolution tandem mass spectrometry; high performance liquid chromatography; accelerated electrons; radiation processing; bovine serum albumin; BSA peptides; trypsinolysis of proteins.

#### Введение

Одной из главных задач пищевой промышленности является увеличение сроков хранения продуктов питания при сохранении их питательной ценности и безопасности. В качестве эффективного метода подавления роста патогенных и условно патогенных микроорганизмов и предотвращения порчи продукта без применения химических веществ и повышения температуры применяют обработку продуктов питания ионизирующим излучением: гамма-излучением от радиоактивных источников <sup>60</sup>Со и <sup>137</sup>Сs, тормозным излучением, генерируемым электронными ускорителями с энергией не более 5 МэВ (7,5 МэВ в США) или электронным излучением с энергией не более 10 МэВ<sup>1,2</sup>.

Термическая и химическая обработка продуктов питания может повлечь за собой изменение их химического состава и перестройку структуры молекул, например, может измениться пространственная конфигурация молекул белка, что приведет к потере его функциональных свойств и, как следствие, потере питательных качеств обработанных продуктов [1 - 4].

При радиационной обработке происходят разрывы химических связей белковых молекул как за счет взаимодействия с радикалами, образующимися в результате радиолиза воды, так и при прямом поглощении энергии излучения. В формирующих нативную аминокислотах, структуру белковых молекул, происходит отщепление или присоединение водорода, карбоксильной группы аминокислот в виде CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>, сшивка аминокислот и изменение количественного соотношения между ними. В результате молекулярных процессов возможны распад или агрегация белков и образование новых соединений — полипептидов [5]. Инициаторами многих белковых превращений являются ферменты. Так как большинство ферментов сами являются белками, они также изменяются под воздействием ионизирующего излучения. Следовательно, между процессами разрушения белков и ферментов имеет место конкуренция, которая влияет на конечный химический состав вещества [6, 7]. Выраженность эффектов воздействия ионизирующего излучения в той или иной степени зависит от параметров обработки и от особенностей биологической системы.

В результате, с одной стороны, возможна деструкция белка, а с другой — существуют исследования, указывающие на то, что при разрушении вторичной и третичной структур белка при облучении в дозах 1 – 6 кГр, но сохранении его первичной структуры, улучшается усваивае-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ISO 11137-3–2006. Sterilization of health care products Radiation. Part 3: Guidance on dosimetric aspects.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ISO 14470–2011. Food irradiation — Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food.

мость макромолекул у людей с различными заболеваниями желудочно-кишечного тракта и другими проблемами с перевариванием пищи [8].

В пищевой промышленности дозы облучения, которые выбирают в соответствии с задачами обработки конкретных продуктов, ограничиваются 7 – 10 кГр [9]. В ряде исследований показано, что воздействие ионизирующего излучения в дозах до 10 кГр позволяет сохранить неизменный аминокислотный состав белков [10]. Так, в работе [8] пучком электронов облучали грибы вешенки в диапазоне доз от 3 до 6 кГр: было показано, что в результате происходили изменения молекулярной структуры белков и наблюдалось их расщепление до первичной структуры.

При воздействии ускоренных электронов в дозах до 12 кГр на мясо говядины в сыром и обработанном (вяленном) виде авторами работ [9, 11] было показано, что белки не разрушались, а только трансформировались путем радиолиза, при этом значительного изменения состава заменимых и незаменимых аминокислот в течение 10 сут хранения после облучения не происходило [9]. Облучение в дозе 9 кГр приводило к уменьшению количества аминокислот лишь на 3 % [11], а в дозе 12 кГр — на 5 % [5].

В части работ описано исследование выделенных образцов белковых макромолекул. В работе [12] было показано, что воздействие гамма-излучения на молекулярную структуру белка БСА в дозе 5 кГр привело к структурным изменениям в макромолекулах: первичная структура БСА сохранялась неизменной, в то время как вторичная и третичная структуры значительно изменялись, а также происходила агрегация полипептидной цепи без процесса фрагментации. В исследовании [13] наблюдалось изменение конформации яичного альбумина при облучении гамма-источником <sup>60</sup>Со в дозах 5, 10, 15, 20 и 25 кГр. При облучении раствора сывороточного белка гамма-излучением в дозах 10–25 кГр наблюдалась агрегация сывороточных белков, которая проявлялась увеличением вязкости и мутности раствора. В приведенных исследованиях также была отмечена зависимость вязкости раствора от количества образующихся радикалов, влияющих на распад пептидной связи, при этом в работе [14] показано, что в сухих растворах белков, в частности, овальбумина, радикальные процессы, вызывающие распад пептидных цепей, не развивались.

Существует ряд методик, позволяющих оценить изменения общей концентрации белковых молекул пищевых продуктов, возникающие после их радиационной обработки [15 – 17]. Методом Кьельдаля и методом Дюма оценивают содержание белка по количеству азота в образце, которое определяют методом газовой хроматографии. Инфракрасная спектроскопия позволяет оценить содержание белка по поглощению ИКизлучения на характеристической частоте пептидной связи. Концентрацию белка можно оценивать колориметрическими методами, например, по абсорбции красителя, с помощью анионного связывания красителя с основными аминокислотными остатками (гистидин, аргинин и лизин) и N-концом белковой молекулы; абсорбции отдельных ароматических аминокислот (тирозина и триптофана): или по окраске комплекса пептидной связи с ионами меди, который определяют спектроскопически. Способность белков поглощать в ультрафиолетовой области спектра на длинах волн 280 нм и 190 – 220 нм используют для подсчета молекул [18]. Оптические методы, такие как спектроскопия кругового дихроизма (CD), ИК-спектроскопия и спектроскопия КР, позволяют также оценить вторичную и третичную структуры белков [19, 20].

Несмотря на существующие подходы, необходима разработка новых методик оценки структурных изменений белков, подвергшихся радиационному воздействию.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния облучения ускоренными электронами на структурные характеристики бычьего сывороточного альбумина в водном растворе с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.

#### Экспериментальная часть

Для достижения поставленной цели провели эксперимент по установлению присутствия бычьего сывороточного альбумина в активной (нативной) форме в водном растворе, облученном пучком ускоренных электронов в различных дозах, а также количественно оценили его содержание в контрольных и облученных образцах методом ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения (ВЭЖХ-МС/МС).

Объект исследования. В качестве объекта исследования использовали бычий сывороточный альбумин (BSA фракция V, BioClot), который разводили в физиологическом растворе 0,9 % NaCl в концентрации 500 мг/л. Рабочие, буферные и другие необходимые для анализа структурной целостности белка растворы готовили растворением точных навесок в соответствующих растворителях в день проведения эксперимента.

Выбор БСА как объекта изучения в исследованиях обусловлен тем, что этот белок часто используют в качестве модельного, поскольку он содержит 8 незаменимых аминокислот и составляет 60 % всех белков плазмы крови, присутствует в клеточном пространстве и выполняет целый ряд функций [21]. Структурные характеристики

1	MKWVTFISLL	LLFSSAYSRG	VFRRDTHKSE	IAHRFKDLGE	EHFKGLVLIA	FSQYLQQCPF
61	DEHVKLVNEL	TEFAKTCVAD	ESHAGCEKSL	HTLFGDELCK	VASLRETYGD	MADCCEKQEP
121	ERNECFLSHK	DDSPDLPKLK	PDPNTLCDEF	KADEKKFWGK	YLYEIARRHP	YFYAPELLYY
181	ANKYNGVFQE	CCQAEDKGAC	LLPKIETMRE	KVLASSARQR	LRCASIQKFG	ERALKAWSVA
241	RLSQKFPK <mark>AE</mark>	FVEVTKLVTD	LTKVHKECCH	GDLLECADDR	ADLAKYICDN	QDTISSKLKE
301	CCDKPLLEKS	HCIAEVEKDA	IPENLPPLTA	DFAEDKDVCK	NYQEAKDAFL	GSFLYEYSRR
361	HPEYAVSVLL	RLAKEYEATL	EECCAKDDPH	ACYSTVFDKL	KHLVDEPQNL	IKQNCDQFEK
421	LGEYGFQNAL	IVRYTRKVPQ	VSTPTLVEVS	RSLGKVGTRC	CTKPESERMP	CTEDYLSLIL
481	NRLCVLHEKT	PVSEKVTKCC	TESLVNRRPC	FSALTPDETY	VPKAFDEKLF	TFHADICTLP
541	DTEKQIK <mark>KQT</mark>	ALVELLKHKP	KATEEQLKTV	MENFVAFVDK	CCAADDKEAC	FAVEGPKLVV
601	STQTALA					
I домен — с 1 по 230 аминокислоту в последовательности, II домен — с 231 по 326 аминокислоту в последовательности, III домен — с 327 по 607 аминокислоту в последовательности.						

 Уникальные пептиды БСА, выбранные для идентификации и количественной оценки: FKDLGEEHFK (Т35-44), AEFVEVTK (Т249-256) и KQTALVELLK (Т548-557).

Рис. 1. Аминокислотная последовательность молекулы бычьего сывороточного альбумина (БСА)

Fig. 1. Amino acid sequence of bovine serum albumin (BSA) molecule

БСА хорошо изучены, он легко доступен, часто используется в иммунодиагностических процедурах [22] и клинической химии [23], входит в состав питательных сред для выращивания клеточных культур [24], а также присутствует в пищевых продуктах, содержащих коровье молоко или мясо. Кроме того, полученные результаты изучения БСА в качестве базовой модели могут быть распространены на другие основные белковые макромолекулы в плазме и тканях [12]. Аминокислотная последовательность молекулы бычьего сывороточного альбумина [25] представлена на рис. 1.

Воздействие ионизирующим излучением и контроль дозы облучения. Облучение образцов проводили с использованием ускорителя электронов непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001 (НИИЯФ МГУ, Россия) с энергией 1 МэВ при температуре окружающей среды (20 °C). Для каждого сеанса облучения исследуемые образцы БСА объемом 0,5 мл помещали в стерильные микроцентрифужные пробирки пластиковые вместимостью 2 мл (АО «РЗП», Россия), три образца выкладывали на дюралюминиевую пластину согласно схеме, описанной в работе [26]. Средний ток пучка электронов составлял 1 мкА. Для достижения равномерного распределения дозы по всему объему образца вследствие небольшой глубины проникновения низкоэнергетических электронов высота раствора не превышала 2 мм.

Дозу D, поглощенную в объеме образца, оценивали ферросульфатным методом дозиметрии (дозиметр Фрикке). Раствор FeSO<sub>4</sub> в объеме 0,5 мл помещали в пробирки, аналогичные экспериментальным, и облучали при тех же условиях, что и образцы с раствором БСА. В ходе каждого сеанса фиксировали время облучения раствора.

В результате радиолиза воды под действием свободных радикалов, которые взаимодействуют с раствором  $FeSO_4$ , ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до ионов  $Fe^{3+}$ , что приводит к изменению оптической плотности раствора. Концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  оценивали путем сравнения оптической плотности облученного и необлученного образцов с использованием спектрофотометра на длине волны 304 нм. По изменению оптической плотности, которая зависит от перехода  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  при облучении в различных дозах, измеряли поглощенную дозу в исследуемом образце по формуле

$$D = \frac{k\Delta S(Fe^{3+})}{\rho G(Fe^{3+})l\varepsilon},$$
(1)

где  $k = 9,65 \cdot 10^6$  — безразмерный коэффициент;  $\Delta S = 1/\tau$  — оптическая плотность раствора;  $\rho = 1,024$  г/см<sup>3</sup> — плотность дозиметрического раствора;  $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$  ион/100 эВ — радиационно-химический выход при воздействии ускоренных электронов с энергией до 10 МэВ; l = 1 см длина оптического пути;  $\varepsilon = 2160$  л/моль · см коэффициент экстинкции ионов Fe<sup>3+</sup>, характеризующий ослабление интенсивности светового потока, проходящего через раствор [27]. Расчет дозы по измеренным значениям оптической плотности раствора FeSO<sub>4</sub> проводили для диапазона 40 – 400 Гр, который соответствует рабочему диапазону химического раствора.

В результате была построена зависимость дозы, поглощенной ферросульфатным дозиметром, от времени облучения, и по коэффициенту наклона линейного участка кривой была определена мощность дозы, поглощаемая дозиметрическим раствором, которая составила (18,5  $\pm$  0,3) Гр/с (средний ток пучка 1 мкА). Так как плотность раствора Фрикке (1,024 г/мл) близка к плотности водного раствора БСА (1,005 г/мл), можно считать, что дозы, поглощенные дозиметрическим раствором, совпадают с дозами, поглощенными исследуемыми образцами белка.

В ходе облучения раствора БСА фиксировали время обработки образцов и по времени облучения с учетом значения мощности дозы рассчитывали поглощенную исследуемыми образцами дозу, которая соответствовала значениям 0,3, 0,6, 1, 4, 8 и 20 кГр с погрешностью не более 5 %.

Проведение химического анализа. Для проведения анализа структурной целостности нативной формы белка и количественной оценки его содержания использовали следующие реактивы: муравьиную кислоту 95 % (Sigma-Aldrich, кат. № F0507, США), ацетонитрил (Panreac, Испания), хлорид натрия 99 % (Sigma-Aldrich, кат. № S9888, США), бикарбонат аммония 99 % (Sigma-Aldrich, кат. № А6141, США), деионизированную воду после очистки системой Milli-Q (Millipore, CША), стандартный образец БСА фракция V (Bioclot Gmbh, партия № 61171334, Германия). В работе использовали высокомолекулярные фильтры (Amicon, № Z677108 и кат. № UFC503024, Millipore, Ирландия) для отделения молекул массой свыше 10 кДа и свыше 30 кДа и набор для проведения ферментативного гидролиза с использованием трипсина SMART Digest Trypsin Kits (Thermo Fisher Scientific, кат. № 60109-101, CША).

Идентификацию пептидов и их количественный анализ проводили с использованием аналитической станции, состоящей из жидкостного хроматографа Dionex Ultimate 3000 RSLC (Dionex, Германия), оборудованного системой автоматического ввода пробы, с масс-селективным тандемным анализатором высокого разрешения Thermo Scientific Orbitrap Fusion Lumos (ThermoFisher Scientific, CIIIA) с источником ионов и ионизацией электрораспылением. Специфические пептиды БСА выделяли с помощью колонки 100 мм × 2,1 мм Zorbax 300 SB-C18 с диаметром зерна сорбента 3,5 мкм (Agilent, CIIIA). Экспериментальные данные регистрировали и обрабатывали с помощью программных пакетов Xcalibur (ThermoFisher Scientific, CIIIA). В работе использовали системы для центрифугирования MPW-352R (MPW Med. Instruments, Польша) и термостатирования для проведения ферментативного гидролиза MAXQ 4450 (Thermo Fisher Scientific, США).

Методика обнаружения специфических пептидов БСА. К 30 мкл водного раствора, содержащего 0,9 % NaCl, добавляли 210 мкл 1 М раствора NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> и помещали в центрифужный фильтр Amicon 0,5 мл с отсечкой по массам 30 кДа (фильтр предварительно дважды промывали в течение 15 мин с использованием 500 мкл деионизированной воды при частоте вращения 10000 мин<sup>-1</sup>). Далее раствор центрифугировали в течение 15 мин при 10 000 мин<sup>-1</sup>, после чего концентрат белка объемом 50 мкл с фильтра переносили ультрацентрифугированием в течение 3 мин при 1000 мин<sup>-1</sup> в чистую пробирку Эппендорфа вместимостью 2 мл. Далее к концентрату белка добавляли 12 мкл 1 М раствора NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> и 90 мкл буферного раствора из набора для трипсинолиза. Полученную смесь перемешивали и добавляли к ней 3 мкл раствора трипсина с концентрацией 1 мг/мл из того же набора, далее перемешивали на вортексе. Пробы с белком инкубировали в термостате при температуре 70 °C в течение 2 ч и затем повторно перемешивали на вортексе и загружали в центрифужный фильтр Amicon 0,5 мл с отсечкой по массам 10 кДа, после чего центрифугировали в течение 10 мин при 2000 мин<sup>-1</sup>. Полученную пробу помещали в микрофлакон для последующего анализа методом ВЭЖХ-МС/МС.

Для проведения анализа использовали источник ионов с ионизацией электрораспылением в режиме регистрации выбранных ионных реакций положительных ионов. Разрешение массанализатора составляло не менее 30 000 отн.ед., погрешность при определении значения *m/z* не превышала 3 млн<sup>-1</sup> отн.ед. Температура переходного капилляра составляла 300 °C, напряжение на распыляющем капилляре — 3500 В, давление газа для распыления подвижной фазы в источнике ионов — 420 кПа.

Компоненты исследуемых образцов разделяли в режиме градиентного элюирования, расход подвижной фазы — 0,30 мл/мин, температура термостата колонки — 40 °С. Подвижная фаза А — 0,1 % об. НСООН в воде, подвижная фаза Б — ацетонитрил. Программа градиентного элюирования: 0 – 3 мин: 95 % А; 3 – 35 мин: 5 – 35 мин: 40 % Б; 35 – 40 мин: 40 – 80 % Б; 40 – 44 мин: 80 % Б; 44 – 50 мин: 95 % А. Объем вводимой пробы составлял 10 мкл.

#### Обсуждение результатов

Масс-спектрометрическое детектирование. На первом этапе работы в выбранных условиях ферментативного гидролиза БСА исследовали образующиеся пептиды и выбирали специфические для БСА (см. рис. 1). Для этого брали 30 мкл раствора БСА (500 мкг/мл) и проводили описанную выше процедуру пробоподготовки с использованием трипсина. Метод трипсинолиза основан на селективном гидролизе связи между остатками аминокислот лизина и аргинина, присутствующих в структуре белка. В результате образуется набор уникальных пептидов массой от 500 до 4000 Да. Для выбора специфических аминокислотных последовательностей использовали базы данных строения БСА Swissprot database (UniProt consortium, CША), в базе БСА соответствует номеру Р02769 [28].

В ходе исследования удалось идентифицировать 8 уникальных для БСА пептидов, характеристики которых представлены в табл. 1.

При изучении влияния излучения на структурные характеристики белка в первую очередь оценивали содержание нативного БСА. Для этого необходимо было убедиться в том, что белок присутствует в активной форме в растворе. Аминокислотная последовательность БСА содержит 607 аминокислот и состоит из трех доменов (см. рис. 1): І домен — с 1 по 230 аминокислоту в последовательности, ІІ домен — с 231 по 326 и ІІІ домен — с 327 по 607 аминокислоту в последовательности [23]. Для идентификации были выбраны три уникальных пептида: FKDLGEEHFK (T35-44), AEFVEVTK (T249-256) и KQTALVELLK (T548-557), которые присутствуют в одном из трех доменов БСА. Так, пептид FKDLGEEHFK находится в положении 35-44 (I домен), пептид AEFVEVTK — в положении 249-256 (II домен) и KQTALVELLK — в положении 548-557 (III домен). Присутствие этих трех маркеров БСА в пробе после процедуры трипсинолиза указывает на то, что образец БСА находится в активной форме. На рис. 1 данные уникальные пептиды БСА, выбранные для идентификации и количественной оценки, выделены зеленым цветом для наглядного представления об их положении в структуре белка.

Следующим этапом работы являлась оптимизация условий детектирования трех выбранных маркеров БСА. Использовали электрораспылительную ионизацию в режиме регистрации положительных ионов, поскольку образующиеся в результате ферментативного гидролиза БСА пептиды в своем составе имеют аминогруппы, отвечающие за образование протонированных положительно заряженных молекул в ходе ионизации. Условия масс-спектрометрического детектирования оптимизировали в режиме прямого ввода исходного раствора БСА после стадии ферментативного гидролиза трипсином непосредственно в источник ионов, минуя хроматографическую колонку.

В ходе оптимизации условий детектирования выбранных маркеров БСА было изучено влияние напряжения источника ионизации в диапазоне от 2500 до 4500 В на величину сигнала протонированных молекулярных ионов специфических пептидов БСА. При этом использовали параметры работы масс-спектрометрического детектора, рекомендуемые производителем и прописанные в файле автоматической настройки системы автотюнинга. Установлено, что при увеличении напряжения источника ионизации с 3500 до 4500 В интенсивность сигнала увеличивается на

Таблица 1. Характеристики уникальных пептидов БСА, присутствующих в модельном водном растворе после трипсинолиза

Table 1.	Characteristics	of unique BSA	peptides	present in model	aqueous solution	after trypsinolysis
----------	-----------------	---------------	----------	------------------	------------------	---------------------

Пептид	Точное значение <i>m/z</i> иона прекурсора	Аминокислотная последо- вательность прекурсора	Выбранные ионные реакции
T35-44	417,2119	FKDLGEEHFK	1) $m/z$ 417,21 $\rightarrow$ $m/z$ 746,3468 2) $m/z$ 417,21 $\rightarrow$ $m/z$ 294,1812
T548-557	571,8608	KQTALVELLK	1) $m/z$ 571,86 $\rightarrow m/z$ 1014,6202 2) $m/z$ 571,86 $\rightarrow m/z$ 886,5608
T549-557	507,8134	QTALVELLK	Не оценивали
T249-256	461,7477	AEFVEVTK	1) $m/z$ 461,75 $\rightarrow$ $m/z$ 722,4084 2) $m/z$ 461,75 $\rightarrow$ $m/z$ 476,2715
T66-75	582,3190	LVNELTEFAK	Не оценивали
T242-248	424,2555	LSQKFPK	Не оценивали
T161-167	$464,\!2504$	YLYEIAR	Не оценивали
T236-241	345,1901	AWSVAR	Не оценивали



**Рис. 2.** Масс-спектры фрагментации протонированных молекулярных ионов пептидов, выбранных для обнаружения БСА, после трипсинолиза в режиме регистрации положительно заряженных ионов: *a* — пептид T35-44 (заряд иона прекурсора 3+); *б* — пептид T249-256 (заряд иона прекурсора 2+); *в* — T548-557 (заряд иона прекурсора 2+)

**Fig. 2.** Fragmentation mass spectra of protonated molecular ion peptides selected for BSA detection after trypsinolysis in the positively charged ion recording mode: a — peptide T35-44 (precursor ion 3+ charge); b — peptide T249–256 (precursor ion 2+ charge); c — T548–557 (precursor ion 2+ charge)

20 – 30 %, однако при этом величина шума возрастает на 50 %, поэтому в качестве оптимального напряжения источника ионизации было выбрано значение 3500 В.

На следующем этапе выбирали пары ионных реакций при определении исследуемых марке-

ров БСА. На рис. 2 представлены масс-спектры фрагментации протонированных молекулярных ионов выбранных пептидов БСА, полученные в режиме высокого разрешения.

Видно, что масс-спектры содержат большое количество сигналов фрагментных ионов, что характерно для фрагментации пептидов, так как все исследуемые пептиды в ходе ионизации образуют многозарядные ионы. Для подтверждения присутствия маркеров БСА применяли две выбранные ионные реакции для каждого пептида, используя ионы-фрагменты с максимальной интенсивностью сигнала в масс-спектре фрагментации. После выбора характерных пар фрагментных ионов исследовали влияние энергии фрагментации на величину аналитического сигнала этих ионов. Установлено, что интенсивность сигналов ионов для выбранных ионных реакций при исследовании пептидов БСА после трипсинолиза максимальна при энергии фрагментации 28 эВ. Характеристики выбранных ионных реакций, используемых для подтверждения присутствия трех уникальных пептидов БСА, представлены в табл. 1. Время сканирования при детектировании ионов для каждой выбранной реакции составило 54 мс.

Хроматографическое разделение и критерии оценки содержания. В методе ВЭЖХ-МС/МС назначение хроматографической системы и требования, предъявляемые к ней, несколько отличаются от таковых в традиционных вариантах ВЭЖХ. Масс-спектрометр высокого разрешения позволяет регистрировать строго специфический параметр каждого определяемого соединения набор отношений m/z образующихся ионов. При работе в режиме мониторинга выбранных ионных реакций для большинства соединений не возникает необходимости полного хроматографического разделения компонентов смеси, поскольку набор выбранных ионных реакций для каждого соединения специфичен, и влияние сигнала посторонних компонентов на сигнал аналита в этом случае ничтожно мало. Кроме того, подвижная фаза в варианте ВЭЖХ-МС может содержать только летучие компоненты.

Пептиды, образующиеся в результате ферментативного гидролиза БСА, обладают кислотными свойствами, поэтому для увеличения доли незаряженных частиц данных веществ и уменьшения размывания хроматографических пиков использовали подвижную фазу, состоящую из 0,1 %-ного раствора муравьиной кислоты в воде (А) и ацетонитрила. Поскольку использовали режим регистрации положительно заряженных ионов, присутствие муравьиной кислоты в подвижной фазе способствовало увеличению доли положительно заряженных ионов в камере ионизации за счет протонирования аминогрупп пеп**Таблица 2.** Хроматографические параметры разделения уникальных пептидов БСА ( $t_0 = 1,1$  мин)

**Table 2.** Chromatographic separation parameters for unique BSA peptides ( $t_0 = 1.1 \text{ min}$ )

Пептид	$t_R$ , мин	$\boldsymbol{k}$	<i>N</i> , т.т./м
T35-44	$11,\!4\pm0,\!2$	9,3	124000
T249-256	$11{,}6\pm0{,}2$	9,5	142000
T548-557	$17,8\pm0,2$	15,2	195000

тидов. Значения времен удерживания  $t_R$ , коэффициентов емкости k и эффективности N хроматографической колонки для выбранных аналитов в выбранных условиях разделения представлены в табл. 2.

При оценке содержания БСА в пробе на первом этапе необходимо провести его идентификацию. В качестве критериев установления присутствия БСА в водных пробах после облучения использовали время удерживания и совпадение двух пар выбранных ионных реакций для каждого из уникальных пептидов. Количественную оценку содержания БСА в пробе проводили по площади пика молекулярного иона каждого уникального пептида и по его точному значению *m/z* (в табл. 1 соответствующее значение m/z иона прекурсора): для пептида T35-44 — *m/z* 417,2119, для пептида T249-256 — m/z 461,7484, для пептида Т548-557 — *m/z* 571,8612. На рис. 3 представлены хроматограммы стандартного водного раствора БСА (500 мкг/мл), полученные при регистрации точных значений *т/z* многозарядных молекулярных ионов уникальных пептидов, используемых при количественной оценке.

Предел обнаружения. В выбранных условиях анализировали контрольные водные растворы БСА различных концентраций, не подвергшиеся воздействию электронов, — 1, 2, 5, 10, 100 и 500 мкг/мл. Факт присутствия нативного белка БСА в пробах считали надежно доказанным при обнаружении трех выбранных пептидов БСА (см. табл. 2).

Предел обнаружения рассчитывали при условии соблюдения соотношения интенсивности сигналов маркеров БСА и величины шума S/N > 5 для каждого из пептидов. При этом предел обнаружения рассчитывали для каждого пептида в отдельности, поскольку выход ионизации в камере у них разный. Так, аналитический сигнал иона пептида Т249-256 более чем в 10 раз превышал сигнал ионов пептидов Т35-44 и Т548-557 (см. рис. 3). Оказалось, что предел обнаружения БСА при идентификации с использованием пептидов Т35-44 и Т548-557 ограничен значением 5 мкг/мл, а для пептида Т249-256 0,5 мкг/мл. Так, если при концентрации БСА в водном растворе в диапазоне 0,5 – 5 мкг/мл в пробе после проведения трипсинолиза удается



Рис. 3. Хроматограммы образца стандартного раствора ВСА с концентрацией 500 мкг/мл, полученные в режиме регистрации точных значений *m/z* молекулярных многозарядных ионов уникальных пептидов БСА Т35-44 (*a*), T249-256 (*б*) и T548-557 (*в*)

**Fig. 3.** Chromatograms of the sample of a standard BSA solution(500 µg/ml) obtained in the mode of capturing the signal of the exact m/z value of molecular multiply charged ions of the unique BSA peptides T35-44 (*a*), T249–256 (*b*), and T548–557 (*c*)

идентифицировать только один уникальный пептид, то в этом случае можно говорить, что



Рис. 4. Диаграмма содержаний идентифицированных уникальных пептидов для доз облучения 0 – 8 кГр при средней мощности дозы 18,5 Гр/с

Fig. 4. Diagram of the relative concentration of identified unique peptides within a dose range of 0-8 kGy at an average dose rate of 18.5 Gy/sec

БСА присутствует в пробе, однако факт присутствия условно доказан.

Таким образом, при исследовании водных проб, содержащих БСА, после облучения можно выделить три варианта идентификации уникальных пептидов после проведения трипсинолиза: надежно обнаружен (присутствуют три уникальных пептида), условно обнаружен (присутствует один уникальный пептид T249-256) и не обнаружен (концентрация БСА в пробе менее 0,5 мкг/мл).

Поскольку после облучения возможны денатурация белка с разрывом амидных связей между аминокислотами и образование низкомолекулярных пептидов, на первом этапе пробоподго-

товки растворы проб фильтровали через фильтр Amicon 0,5 мл с отсечкой по массам 30 кДа для того, чтобы избавиться от низкомолекулярных продуктов разложения, которые могут давать ложноположительные результаты в ходе идентификации после трипсинолиза. Далее проводили описанную выше процедуру трипсинолиза и анализировали полученный гидролизат. На первом этапе устанавливали факт присутствия выбранных уникальных пептидов БСА и оценивали содержание БСА по каждому из них. При этом содержание БСА в пробе после облучения нормировали относительно контрольного водного раствора 500 мкг/мл БСА, не подвергшегося радиационному облучению. Результаты исследования влияния ускоренных электронов на содержание уникальных пептидов в образцах раствора БСА представлены в табл. 3.

На рис. 4 представлены диаграммы относительных концентраций идентифицированных уникальных пептидов Т35-44, Т249-256, Т548-557 в растворах БСА, облученных в дозах от 0,3 до 8 кГр, а также в контрольных пробах, не подвергавшихся действию излучения.

Из представленных данных видно, что чем больше доза облучения, тем меньше концентрация уникальных пептидов в водном растворе и, следовательно, меньше концентрация нативного (неповрежденного) БСА. При радиационном воздействии в дозе 0,3 кГр наблюдается уменьшение содержания активной формы БСА в водном растворе более чем в 3 раза по сравнению с контрольными образцами. Вероятно, это связано с денатурацией белка в результате разрыва пептидных связей молекулы с образованием низкомолекулярных фрагментов. Такие же результаты наблюдаются при дозах 0,6 и 1 кГр. При дозе 4 кГр происходило уменьшение содержания БСА в пробе в 6 – 7 раз по сравнению с контрольными образцами и в 2 раза по сравнению с образцами,

Таблица 3.	Результаты	количественной	оценки	содержания	БСА в	пробах	после	облучения	электронами	(n =	3
P = 0,95)											

Table 3.	Results of the q	uantification	of BSA	content in	samples af	ter electron	irradiation	(n = 3)	B; P	= 0.95	5)
----------	------------------	---------------	--------	------------	------------	--------------	-------------	---------	------	--------	----

Доза облучения, кГр	Результаты идентификации БСА	$C_{ m orff}$ (пептид T35-44), $\%$	$C_{_{ m OTH}}$ (пептид T249-256), $\%$	$C_{_{ m OTH}}$ (пептид T548-557), %
0 (контроль)	Надежно обнаружен	$100\pm 0$	$100 \pm 0$	$100 \pm 0$
0,3	Надежно обнаружен	$30\pm10$	$30\pm10$	$28\pm7$
0,6	Надежно обнаружен	$29\pm 6$	$28\pm5$	$30 \pm 5$
1	Надежно обнаружен	$24\pm7$	$34\pm 6$	$25 \pm 3$
4	Надежно обнаружен	$7\pm1$	$11\pm3$	$9\pm2$
8	Условно обнаружен	Не обнаружен	$1,0\pm0,5$	Не обнаружен
20	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен	Не обнаружен

Примечание.  $C_{\text{отн}}$ (пептид X) = 100 %  $S_{\text{обл}}/S_{\text{контр}}$  — отношение площади пика иона соответствующего пептида, выбранного для количественной оценки, к площади пика данного пептида в контрольной водной пробе БСА, не подвергавшейся радиационному облучению.

облученными в меньших дозах. При облучении в дозе 8 кГр был идентифицирован только один уникальный пептид T249-256, содержание которого составляло 1 % от контрольного значения, другие пептиды не были обнаружены или их концентрации не были достаточны для определения методом ВЭЖХ-МС/МС. При облучении в дозе 20 кГр ни один из пептидов не был обнаружен.

#### Заключение

Разработан и апробирован с использованием водных образцов бычьего сывороточного альбумина способ идентификации и количественной оценки содержания активной формы БСА после ферментативного гидролиза трипсином методом ВЭЖХ-МС/МС, который характеризуется высокой чувствительностью (0,5 мкг/мл БСА) и специфичностью при изучении влияния радиационного облучения на структурные характеристики белка. Впервые получены данные о влиянии ускоренных электронов с энергией 1 МэВ на структурные характеристики белка в растворе БСА, облученном при средней мощности 18,5 Гр/с в дозах 0,3, 0,6, 1, 4, 8 и 20 кГр. Данный метод позволил выявить значимое уменьшение содержания нативного белка во всех облученных образцах. С использованием разработанного подхода показано, что при облучении в дозах 0,3, 0,6 и 1 кГр происходит денатурация белка в растворе БСА и содержание активной формы белка уменьшается в три раза по сравнению с контрольными образцами. При облучении в больших дозах наблюдается дальнейшее снижение содержания нативной формы БСА в растворе, а при дозе 20 кГр ни один из уникальных пептидов обнаружен не был.

#### Благодарности

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

 Zhang Y., Dong L., Zhang J., et al. Adverse Effects of Thermal Food Processing on the Structural, Nutritional, and Biological Properties of Proteins / Annu. Rev. Food Sci. Technol. 2021. Vol. 12. N 1. P. 259 – 286.
 DOL 10.1146/January food 002020 018815.

DOI: 10.1146/annurev-food-062320-012215

- Orlien V., Rinnan A. Processing Effects on Protein Structure and Physicochemical Properties / Foods. 2022. Vol. 11. N 11. P. 1607 – 1610. DOI: 10.3390/foods11111607
- Nowshad F., Islam M. N., Khan M. S. Concentration and formation behavior of naturally occurring formaldehyde in foods / Agric. Food Secur. 2018. Vol. 7. N 1. P. 17 – 25. DOI: 10.1186/s40066-018-0166-4

- Rachid C., Barone M. Chemicals in the Food Industry: Toxicological Concerns and Safe Use. 1<sup>st</sup> Edition. Switzerland: Springer International Publishing, 2020. — 70 p. DOI: 10.1007/978-3-030-42943-0
- Тимакова Р. Т. Влияние ионизирующего излучения на биологическую ценность белков говядины / Пищевая промышленность. 2020. Т. 5. С. 13 – 18. DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10048
- Rozhko T. V., Nemtseva E. V., Gardt M. V., et al. Enzymatic Responses to Low-Intensity Radiation of Tritium / Int. J. Mol. Sci. 2020. Vol. 21. N 22. P. 8464 – 8478. DOI: 10.3390/ijms21228464
- Adibian M., Mami Y. Effect of Electron-Beam Irradiation on Enzyme Activities in Agaricus brunnescens / J. Pure Appl. Microbiol. 2018. Vol. 12. N 3. P 1435 – 1442. DOI: 10.22207/jpam.12.3.46
- Дриль А. А., Рождественская Л. Н. Повышение биологической ценности белка и увеличение сроков хранения полуфабриката из вешенки обыкновенной методом электронной стерилизации / Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 3. С. 500 – 508. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-500-508
- Павлов А. Н., Чиж Т. В., Снегирев А. С. и др. Технологический процесс радиационной обработки пищевой продукции и дозиметрическое обеспечение / Радиационная гигиена. 2020. Т. 13. № 4. С. 40 – 50. DOI: 10.21514/1998-426X-2020-13-4-40-50
- Giroux M., Lacroix M. Nutritional adequacy of irradiated meat — a review / Food Res. Int. 1998. Vol. 31. N 4. P. 257 – 264. DOI: 10.1016/S0963-9969(98)00092-1
- Zhao L., Zhang Y., Pan Z., et al. Effect of electron beam irradiation on quality and protein nutrition values of spicy yak jerky / LWT — Food. Sci. Technol. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1 – 7. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.08.062
- Zarei H., Bahreinipour M., Eskandari K., et al. Spectroscopic study of gamma irradiation effect on the molecular structure of bovine serum albumin / Vacuum. 2016. Vol. 136. P. 91 – 96. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.11.029
- Liu G., Liu J., Tu Z., et al. Investigation of conformation change of glycated ovalbumin obtained by Co-60 gamma-ray irradiation under drying treatment / Innovative Food Sci. Emerging Technol. 2018. Vol. 47. P. 286 – 291. DOI: 10.1016/j.ifset.2018.03.011
- Liu Y.-F., Oey I., Bremer P., et al. Modifying the Functional Properties of Egg Proteins Using Novel Processing Techniques: A Review / Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2019. Vol. 18. N 4. P. 986 – 1002. DOI: 10.1111/1541-4337.12464
- Antosiewicz J. M., Shugar D. UV Vis spectroscopy of tyrosine side-groups in studies of protein structure. Part 2: selected applications / Biophys. Rev. Vol. 8. N 2. P. 163 – 177. DOI: 10.1007/s12551-016-0197-7
- Mihaljev Z., Jaksic S., Balos M. Z., et al. Comparison of the Kjeldahl method, Dumas method and NIR method for total nitrogen determination in meat and meat products / J. Agroaliment. Proc. Technol. 2015. Vol. 21. N 4. P. 365 – 370.
- Barth A. Infrared spectroscopy of proteins / Biochim. Biophys. Acta. 2007. Vol. 1767. N 9. P. 1073 – 1110. DOI: 10.1016/j.bbabio.2007.06.004
- Chang S. K. C., Zhang Y. Protein Analysis / Nielsen S. S. (ed.), Food Analysis. Food Science Text Series. — Springer, Cham. 2017. P. 315 – 331. DOI: 10.1007/978-3-319-45776-5 18
- Oshokoya O. O., Roach C. A., Jiji R. D. Quantification of protein secondary structure content by multivariate analysis of deep-ultraviolet resonance Raman and circular dichroism spectroscopies / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. N 6. P. 1691 – 1699. DOI: 10.1039/c3ay42032a
- Pelton J. T., McLean L. R. Spectroscopic methods for analysis of protein secondary structure / Anal. Biochem. 2000. Vol. 277. N 2. P. 167 – 176. DOI: 10.1006/abio.1999.4320
- Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W. Harper's Illustrated Biochemistry. 26<sup>th</sup> edition. — The McGraw-Hill Companies, Inc., 2003. — 693 p.

- Gonzalez V. D., Gugliotta L. M., Giacomelli C. E., Meira G. R. Latex of immunodiagnosis for detecting the Chagas disease: II. Chemical coupling of antigen Ag36 onto carboxylated latexes / J. Mater. Sci. Mater Med. 2008. Vol. 19. N 2. P. 789 – 795. DOI: 10.1007/s10856-006-0041-x
- Doumas B. T., Bayse D. D., Carter R. J., et al. A candidate reference method for determination of total protein in serum. I. Development and validation / Clin. Chem. 1981. Vol. 27. N 10. P. 1642 – 1650. DOI: 10.1093/clinchem/27.10.1642
- Francis G. Albumin and mammalian cell culture: implications for biotechnology applications / Cytotechnology. 2010. Vol. 62. N 1. P. 1 – 16. DOI: 10.1007/s10616-010-9263-3
- Huang B. X., Kim H. Y., Dass C. Probing three-dimensional structure of bovine serum albumin by chemical cross-linking and mass spectrometry / J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004. Vol. 15. N 8. P. 1237 – 1247. DOI: 10.1016/j.jasms.2004.05.004
- Bliznyuk U. A., Borchegovskaya P. Yu., Chernyaev A. P., et al. Dose-rate effect of low-energy electron beam irradiation on bacterial content in chilled turkey / IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2021. Vol. 640. N 3.032006. DOI: 10.1088/1755-1315/640/3/032006
- 27. Крот В. И., Голубева Е. Н., Музыка Т. В., Степанова О. Ю. Химические методы дозиметрии. Ферросульфатный метод дозиметрии (дозиметр Фрике): метод. пособие к лаб. практикуму. Минск: БГУ, 2011. 33 с.
- Swissprot. Swiss Institute of Bioinformatics: Geneva, Switzerland. https://www.uniprot.org/uniprotkb/P02769/entry (дата обращения 17.01.2022).

#### REFERENCES

 Zhang Y., Dong L., Zhang J., et al. Adverse Effects of Thermal Food Processing on the Structural, Nutritional, and Biological Properties of Proteins / Annu. Rev. Food Sci. Technol. 2021. Vol. 12. N 1. P. 259 – 286.

DOI: 10.1146/annurev-food-062320-012215

- Orlien V., Rinnan A. Processing Effects on Protein Structure and Physicochemical Properties / Foods. 2022. Vol. 11. N 11. P. 1607 – 1610. DOI: 10.3390/foods11111607
- Nowshad F., Islam M. N., Khan M. S. Concentration and formation behavior of naturally occurring formaldehyde in foods / Agric. Food Secur. 2018. Vol. 7. N 1. P. 17 – 25. DOI: 10.1186/s40066-018-0166-4
- Rachid C., Barone M. Chemicals in the Food Industry: Toxicological Concerns and Safe Use. 1<sup>st</sup> Edition. Switzerland: Springer International Publishing, 2020. — 70 p. DOI: 10.1007/978-3-030-42943-0
- Timakova R. T. Comparative characteristics of technological properties of radiation-treated meat raw materials / Pishch. Prom. 2020. Vol. 5. P. 13 – 18 [in Russian]. DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10048
- Rozhko T. V., Nemtseva E. V., Gardt M. V., et al. Enzymatic Responses to Low-Intensity Radiation of Tritium / Int. J. Mol. Sci. 2020. Vol. 21. N 22. P. 8464 – 8478. DOI: 10.3390/ijms21228464
- Adibian M., Mami Y. Effect of Electron-Beam Irradiation on Enzyme Activities in Agaricus brunnescens / J. Pure Appl. Microbiol. 2018. Vol. 12. N 3. P. 1435 – 1442. DOI: 10.22207/jpam.12.3.46
- Dril A. A., Rozhdestvenskaya L. N. Use of electron sterilization to increase the biological protein value and increase the shelf life of semi-finished oyster mushroom products / Izv. Vuzov. Prikl. Khim. Biotekhnol. 2019. Vol. 9. N 3. P. 500 – 508 [in Russian]. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-500-508
- Pavlov A. N., Chizh T. V., Snegirev A. S., et al. Technological process of food irradiation and dosimetric support / Radiats. Gigiena. 2020. Vol. 13. N 4. P. 40 – 50 [in Russian]. DOI: 10.21514/1998-426X-2020-13-4-40-50
- Giroux M., Lacroix M. Nutritional adequacy of irradiated meat — a review / Food Res. Int. 1998. Vol. 31. N 4. P. 257 – 264. DOI: 10.1016/S0963-9969(98)00092-1

- Zhao L., Zhang Y., Pan Z., et al. Effect of electron beam irradiation on quality and protein nutrition values of spicy yak jerky / LWT — Food. Sci. Technol. 2017. Vol. 87. N 7. P 1 – 7. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.08.062
- Zarei H., Bahreinipour M., Eskandari K., et al. Spectroscopic study of gamma irradiation effect on the molecular structure of bovine serum albumin / Vacuum. 2016. Vol. 136. P. 91 – 96. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.11.029
- Liu G., Liu J., Tu Z., et al. Investigation of conformation change of glycated ovalbumin obtained by Co-60 gamma-ray irradiation under drying treatment / Innovative Food Sci. Emerging Technol. 2018. Vol. 47. P. 286 – 291. DOI: 10.1016/j.ifset.2018.03.011
- Liu Y.-F., Oey I., Bremer P., et al. Modifying the Functional Properties of Egg Proteins Using Novel Processing Techniques: A Review / Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2019. Vol. 18. N 4. P. 986 – 1002. DOI: 10.1111/1541-4337.12464
- Antosiewicz J. M., Shugar D. UV Vis spectroscopy of tyrosine side-groups in studies of protein structure. Part 2: selected applications / Biophys. Rev. Vol. 8. N 2. P. 163 – 177. DOI: 10.1007/s12551-016-0197-7
- Mihaljev Z., Jaksic S., Balos M. Z., et al. Comparison of the Kjeldahl method, Dumas method and NIR method for total nitrogen determination in meat and meat products / J. Agroaliment. Proc. Technol. 2015. Vol. 21. N 4. P. 365 – 370.
- Barth A. Infrared spectroscopy of proteins / Biochim. Biophys. Acta. 2007. Vol. 1767. N 9. P. 1073 – 1110. DOI: 10.1016/j.bbabio.2007.06.004
- Chang S. K. C., Zhang Y. Protein Analysis / Nielsen S. S. (ed.), Food Analysis. Food Science Text Series. — Springer, Cham. 2017. P. 315 – 331. DOI: 10.1007/978-3-319-45776-5\_18
- Oshokoya O. O., Roach C. A., Jiji R. D. Quantification of protein secondary structure content by multivariate analysis of deep-ultraviolet resonance Raman and circular dichroism spectroscopies / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. N 6. P. 1691 – 1699. DOI: 10.1039/c3ay42032a
- Pelton J. T., McLean L. R. Spectroscopic methods for analysis of protein secondary structure / Anal. Biochem. 2000. Vol. 277. N 2. P. 167 – 176. DOI: 10.1006/abio.1999.4320
- Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W. Harper's Illustrated Biochemistry. 26<sup>th</sup> edition. — The McGraw-Hill Companies, Inc., 2003. — 693 p.
- Gonzalez V. D., Gugliotta L. M., Giacomelli C. E., Meira G. R. Latex of immunodiagnosis for detecting the Chagas disease: II. Chemical coupling of antigen Ag36 onto carboxylated latexes / J. Mater. Sci. Mater Med. 2008. Vol. 19. N 2. P. 789 – 795. DOI: 10.1007/s10856-006-0041-x
- Doumas B. T., Bayse D. D., Carter R. J., et al. A candidate reference method for determination of total protein in serum. I. Development and validation / Clin. Chem. 1981. Vol. 27. N 10. P. 1642 – 1650. DOI: 10.1093/clinchem/27.10.1642
- Francis G. Albumin and mammalian cell culture: implications for biotechnology applications / Cytotechnology. 2010. Vol. 62. N 1. P 1 – 16. DOI: 10.1007/s10616-010-9263-3
- Huang B. X., Kim H. Y., Dass C. Probing three-dimensional structure of bovine serum albumin by chemical cross-linking and mass spectrometry / J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2004. Vol. 15. N 8. P. 1237 – 1247. DOI: 10.1016/j.jasms.2004.05.004
- Bliznyuk U. A., Borchegovskaya P. Yu., Chernyaev A. P., et al. Dose-rate effect of low-energy electron beam irradiation on bacterial content in chilled turkey / IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2021. Vol. 640. N 3.032006. DOI: 10.1088/1755-1315/640/3/032006
- Krot V. I., Golubeva E. N., Muzyka T. V., Stepanova O. Yu. Chemical methods of dosimetry. Ferrosulfate dosimetry method (Fricke dosimeter): manual for laboratory workshop. — Minsk: BSU, 2011. — 33 p. [in Russian].
- Swissprot. Swiss Institute of Bioinformatics: Geneva, Switzerland. https://www.uniprot.org/uniprotkb/P02769/entry (accessed January 17, 2022).

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-25-30

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ <sub>Y</sub>-ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

## © Дмитрий Эдуардович Мусабиров<sup>1,2\*</sup>, Рустем Аскарович Даукаев<sup>1</sup>, Гузель Римовна Аллаярова<sup>1</sup>, Евгения Евгеньевна Зеленковская<sup>1</sup>, Владимир Юрьевич Гуськов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский НИИ медицины труда и экологии человека, Россия, 450106, г. Уфа, ул. Кувыкина, д. 94; \*e-mail: 30102000@rambler.ru

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа.

Статья поступила 12 октября 2022 г. Поступила после доработки 14 декабря 2022 г. Принята к публикации 25 января 2023 г.

Усовершенствована процедура пробоподготовки питьевой воды при определении остаточных количеств у-гексахлорциклогексана (у-ГХЦГ) методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата, описанная в ГОСТ 31858-2012. Строго следуя указаниям стандарта, нам не удалось получить предписанного значения коэффициента извлечения ү-ГХЦГ 94 %. В связи с этим для сокращения потерь на стадии пробоподготовки было предложено использовать в качестве экстрагента более высококипящий н-гептан вместо *н*-гексана, а для разрушения эмульсии, образующейся в ходе экстракции гексаном, — хлорид натрия вместо этилового спирта. Оптимизировали также объем анализируемой пробы, массу хлорида натрия, объем экстрагента и время экстракции. Было показано, что применение хлорида натрия позволяет достичь полного разрушения эмульсии и повысить степень извлечения пестицидов при их концентрации 22 мкг/л с 77 до 96 % при относительном стандартном отклонении 2 %. Замена экстрагента на н-гептан привела к росту степени извлечения γ-ГХЦГ до 98 % с относительным стандартным отклонением 1 %. Повышение концентрации у-ГХЦГ до 45 мкг/л приводит к резкому уменьшению степени извлечения. Предложенный усовершенствованный способ жидкость-жидкостной экстракции позволяет извлекать у-ГХЦГ из водной матрицы на 98 – 100 % при концентрации пестицида менее 22 мкг/л.

Ключевые слова: ү-гексахлорциклогексан; питьевая вода; газовая хроматография; степень извлечения.

## OPTIMIZATION OF THE SAMPLE PREPARATION PROCEDURE IN THE DETERMINATION OF Y-HEXACHLOROCYCLOHEXANE IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY

#### © Dmitry E. Musabirov<sup>1,2\*</sup>, Rustem A. Daukaev<sup>1</sup>, Guzel R. Allayarova<sup>1</sup>, Evgenia E. Zelenkovskaya<sup>1</sup>, Vladimir Yu. Guskov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ufa Research Institute of Occupational Medicine and Human Ecology, 94, ul. Kuvykina, Ufa, 450106, Russia; \*e-mail: 30102000@rambler.ru

<sup>2</sup> Bashkir State University, Ufa, Russia.

Received October 12, 2022. Revised December 14, 2022. Accepted January 25, 2023.

A high toxicity of organochlorine compounds, even present in trace amounts in food products, leads to increased requirements for the accuracy of chemical analysis in food safety control. The interstate standard GOST 31858–2012 was taken as a basis for this study. We have improved the method of sample preparation of drinking water for the determination of residual amounts of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCCH) by gas chromatography with an electron capture detector. Strictly following the instructions of the standard, we failed to obtain the value of the recovery factor of 94% prescribed by GOST for  $\gamma$ -HCCH. In this regard, we proposed to use higher-boiling *n*-heptane instead of *n*-hexane as an extractant to reduce losses at the stage of sample preparation, and to use sodium chloride instead of ethyl alcohol prescribed by GOST to break the emulsion formed during the extraction of water with hexane. The volume of the analyzed sample, the mass of sodium chloride, the volume of the extragent, and the extraction time were optimized. The use of sodium chloride is shown to provide total emulsion breakage in 100% of experiments and to increase the recovery of pesticides with a concentration of 22 µg/liter from 77 to 96% with a relative standard deviation of 2%. Replacing the extragent with *n*-heptane led to an increase in the recovery of

 $\gamma$ -HCCH to 98% with a relative standard deviation of 1%. It is shown that at a lower concentration of the pesticide, the recovery rate is 98 – 100 %. An increase in the concentration of  $\gamma$ -HCCH to 45 µg/liter leads to a sharp decrease in the recovery degree. The proposed method can be considered as an improved method of liquid-liquid extraction with excellent extraction of the pesticide from the aqueous matrix.

Keywords: y-hexachlorocyclohexane; drinking water; gas chromatography; recovery.

#### Введение

Постоянно возрастающие требования к содержанию приоритетных загрязнителей в различных объектах окружающей среды обусловливают необходимость усовершенствования используемых аналитических методик для улучшения точности и селективности определения и снижения предела обнаружения токсикантов. Наиболее часто для определения хлорорганических пестицидов (ХОП) (изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), изомеров ДДТ, некоторых хлорзамещенных циклодиенов, например, альдрина и гептахлора) используют газовую хроматографию или хромато-масс-спектрометрию [1]. Эти методы обеспечивают необходимые метрологические характеристики анализа, однако остаются нерешенные проблемы на стадии подготовки пробы к анализу.

С 1939 г. и по настоящее время пестициды применяют для борьбы с вредителями растений, что приводит к увеличению содержания ХОП в большинстве объектов окружающей среды [2]. Как правило, данные вещества попадают в водную среду вместе со сбросами отработанных растворов хлорорганических пестицидов, с поверхностным стоком, а также в процессе утилизации пустой тары и мойки оборудования. Точный источник загрязнения экосистем пестицидами не всегда можно достоверно обнаружить. В большинстве стран давно запрещено использование некоторых ХОП в связи с их исключительной способностью к биоаккумуляции и стойкостью, из-за чего следы этих веществ остаются в окружающей среде до сих пор [3]. Однако несмотря на ограничения и запрет ХОП в большинстве развитых стран с 70-х и 80-х годов, некоторые развивающиеся страны до сих пор используют их из-за универсальности и низкой стоимости. ГХЦГ до сих пор занимает второе место после ДДТ по масштабам производства и применения.

В соответствии с директивами ЕС остатки хлорорганических пестицидов не должны присутствовать в питьевой воде в концентрации более 0,1 мкг/л и в поверхностных водах — более 1 – 3 мкг/л [4]. Согласно техническому регламенту Евразийского экономического союза «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду» (ТР ЕАЭС 044/2017) остаточное количество линдана (гамма-изомер гексахлорциклогексана) не должно превышать 0,5 мкг/л [5]. В настоящее время в литературе широко освещены методы скрининга остаточных количеств хлорорганических пестицидов в воде, пищевых продуктах, почве и кормах [6-10]. Все предлагаемые методики включают жидкостьжидкостную (ЖЖЭ) или твердофазную экстракцию (ТФЭ) на стадии пробоподготовки с последующим анализом методами газовой хроматографии (ГХ) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (БЭЖХ). При ГХ-разделении обычно используют детектор электронного захвата, а при одновременном определении хлорорганических и фосфорорганических соединений часто используют масс-спектрометрический детектор [11].

В России определение пестицидов в воде регулирует межгосударственный стандарт ГОСТ 31858-2012 «Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией». Данный стандарт распространяется на питьевую воду, а также природные (подземные и поверхностные) воды и предписывает для определения ХОП (а-, β- и ү-изомеров ГХЦГ, гептахлора, 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЭ), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтана (ДДД), альдрина, гексахлорбензола) использование метода ГХ с детектором электронного захвата. Стандарт предусматривает экстракцию хлорорганических пестицидов н-гексаном с последующей очисткой экстракта и хроматографическим разделением на капиллярной колонке. В процессе экстракции при образовании эмульсии стандарт предписывает добавление небольшого количества этилового спирта для расслаивания водной и органической фаз [12]. Степень извлечения у-ГХЦГ в соответствии с ГОСТ составляет 94 %.

Существуют и иные подходы к пробоподготовке перед газохроматографическим определением пестицидов. Так, авторами работы [12] было изучено извлечение из воды широкого круга пестицидов методом жидкость-жидкостной экстракции. Было установлено, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -ГХЦГ можно извлечь из водной матрицы 96 и 94 % соответственно по предложенной в работе методике. Несколько худшие результаты по извлечению  $\alpha$ -,  $\beta$ - и ү-ГХЦГ (R = 69, 90 и 73 % соответственно) были получены в работе [13]. Описано также успешное применение твердофазной экстракции при пробоподготовке пестицидов: авторы работы [14] использовали картридж на основе октадецилоксида кремния массой 3 г для ТФЭ при определении  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ГХЦГ со степенью извлечения в 94, 95 и 93 % соответственно. В ходе ТФЭ используется меньше растворителя, чем в ЖЖЭ, но этот метод может быть относительно дорогим [15]. В работе [16] для извлечения  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ГХЦГ из воды проводили жидкофазную микроэкстракцию толуолом, дихлорметаном, *н*-гексаном, изооктаном и *н*-нонаном (R = 94, 85 и 87 % соответственно).

При мониторинге содержания ү-ГХЦГ в водопроводной воде по ГОСТ 31858 в Испытательном центре Института медицины труда и экологии человека был обнаружен ряд проблем. Так, *н*-гексан достаточно быстро испаряется, что затрудняет точное определение конечного объема экстракта, а добавление этилового спирта к эмульсии воды и *н*-гексана не приводило к ее разрушению. Поэтому возникла необходимость оптимизации пробоподготовки при газохроматографическом определении ү-ГХЦГ в воде.

#### Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы. В качестве экстрагентов использовали н-гептан (осч, ТУ 20.14.11-209-44493179-2016, АО «ЭКОС-1») и н-гексан (осч, ТУ 2631-001-54260861-2013, ООО «Криохим»), а в качестве экстрагируемого вещества — стандартный образец пестицида у-ГХЦГ (ГСО 8890 – 2007, массовая доля ү-ГХЦГ (линдана) — 99,1 %, ООО «НПАЦ Эколан», Россия). Также использовали безводный сульфат натрия (ГОСТ 4166-76) и хлорид натрия (ГОСТ 4233-77) производства «Химреактивснаб» (Россия) и сверхчистую воду из системы Arium mini, соответствующую требованиям ГОСТ Р 58144–2018.

Газохроматографическое определение проводили с использованием газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с детектором электронного захвата и колонкой CR-5 (5 % фенил 95 % диметилполисилоксан, 30 м × 0,32 мм, толщина пленки — 0.5 мкм). Температура колонки составляла 320° С, температура испарителя — 350° С. В качестве газа-носителя служил азот, давление составляло 50 кПа, деление потока — 1:21,5, скорость газа-носителя — 1,68 мл/мин. Сбор и обработку хроматографической информации осуществляли с помощью программного обеспечения «Хроматек Аналитик 2.6». Статистический анализ был выполнен с использованием стандартного пакета программ IBM SPSS Statistics 21. Количество параллельных определений в одном эксперименте было не менее пяти.

Пробоподготовка. 1-й способ. В делительной воронке из пробы воды объемом 1 л экстрагировали ү-ГХЦГ *н*-гексаном, затем добавляли 10 мл раствора хлорида натрия с концентрацией 5 г/л для разрушения эмульсии и после расслоения фаз собирали верхний органический слой (концентрации пестицидов в пробах воды и объем *н*-гексана для экстракции приведены ниже). Экстракцию повторяли дважды. Экстракт пропускали через воронку с безводным сульфатом натрия, промывали ее небольшим количеством *н*-гексана (5 – 10 мл), измеряли объем экстракта с помощью цилиндра и отбирали 1 мкл экстракта для газохроматографического анализа. Условия проведения пробоподготовки приведены в табл. 1.

2-й способ. В делительной воронке к пробе воды объемом 500 мл, содержащей у-ГХЦГ, добавляли хлорид натрия в сухом виде для предупреждения образования эмульсии, воронку встряхивали до полного растворения NaCl и добавляли *н*-гексан или *н*-гептан. Благодаря предварительно добавленному NaCl эмульсия, полученная в ходе экстракции, разрушалась в течение 2 – 3 мин. Экстракцию повторяли дважды. В объединенный экстракт вносили 10 г безводного сульфата натрия, перемешивали в течение 30 мин на орбитальном шейкере (180 мин<sup>-1</sup>). Условия соответствующих экспериментов 4-12 приведены в табл. 1. в экспериментах 13-17 концентрация ү-ГХЦГ составляла 1,5, 11,45 и 90 мкг/л соответственно, остальные параметры экстракции соответствовали эксперименту 12. Объем вводимой в хроматограф пробы составлял 1 мкл.

Таблица 1. Условия пробоподготовки при газохроматографическом определении ү-ГХЦГ

**Table 1.** Sample preparation conditions in γ-HCCH determination by gas chromatography

Номер экспери- мента	Концен- трация ү-ГХЦГ, мкг/л	Экстра- гент	Объем экстр- агента, мл	Время экстрак- ции, мин	Macca NaCl, г	
	1-й сі	10соб про	боподго	товки		
1	90	$\mu$ -Гексан	70	9	, <u> </u>	
<b>2</b>	90		70	15	, <u> </u>	
3	90		70	30	-	
2-й способ пробоподготовки						
4	45	$\mu$ -Гексан	35	9	5	
5	45		35	9	10	
6	22		35	9	5	
7	22		35	15	5	
8	22		35	30	5	
9	22		35	9	10	
10	22		70	9	10	
11	22	н-Гептан	35	30	10	
12	22		70	9	10	

#### Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены результаты экстракции ү-ГХЦГ описанными выше способами. Для оптимизации условий экстракции использовали повышенные по сравнению с обычно определяемыми при мониторинге воды концентрации ү-ГХЦГ. Это обусловлено тем, что при повышении концентрации аналита степень извлечения, как правило, не возрастает, и если при повышенных концентрациях аналит извлекается количественно, то закономерно ожидать как минимум такого же результата при более низких концентрациях.

Было установлено, что при условиях эксперимента 1 (c = 90 мкг/л;  $V_{\text{экст}} = 70$  мл;  $t_{\text{экст(общ)}} =$ = 9 мин) извлечение пестицида с концентрацией 90 мкг/л оказалось неудовлетворительным (R = = 60 % с относительным стандартным отклонением 4,3 %). Увеличение времени каждой ступени экстракции до 5 и 10 мин не привело к повышению степени извлечения при экстракции. На основании полученных данных можно сделать вывод, что применение 1-го способа пробоподготовки привело как к низкой степени извлечения, так и плохой сходимости результатов анализа. Поэтому было решено уменьшить пробу анализируемой воды и объем экстрагента (н-гексана) в два раза, а также вводить навеску хлорида натрия в сухом виде до начала экстрагирова-

ния для предварительного разрушения эмульсии (2-й способ пробоподготовки). В результате степень извлечения не повысилась (60 % с относительным стандартным отклонением 5 %). Понижение исходной концентрации пестицида до 45 мкг/л (эксперимент 5) также не повысило степень извлечения. Дальнейшее понижение концентрации у-ГХЦГ до 22 мкг/л позволило увеличить степень извлечения до 76 % (относительное стандартное отклонение 5 %). Увеличение общего времени экстракции до 15 мин (эксперимент 7), как и в экспериментах 1 – 3, не привело к заметному росту степени извлечения. Однако при увеличении времени экстракции до 30 мин (эксперимент 8) удалось достичь степени извлечения выше 90 %.

Увеличение массы сухого хлорида натрия для разрушения эмульсии с 5 до 10 г (эксперимент 9) позволило извлечь из пробы 96 % ү-ГХЦГ, что, вероятно, обусловлено понижением его растворимости в воде. Такая же степень извлечения была получена при увеличении общего объема экстрагента (*н*-гексана) и навески NaCl в два раза (эксперимент 11). При этом относительное стандартное отклонение составляло 2,1 %.

Коэффициенты диффузии аналитов в *н*-гептане ниже, чем в *н*-гексане, что приводит к меньшей скорости экстракции, поэтому *н*-гексан является более распространенным экстрагентом. Од-

Таблица 2. Результаты газохроматографического определения ү-ГХЦГ в модельных водных растворах с использованием различных условий экстракции

<b>Table 2.</b> Results of gaconditions	as chromatographic determ	ination of y-HCCH in r	nodel aqueous solutions	using different extraction
Опыт	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	R,%	$S_n \%$

Опыт	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	R,%	$S_r \%$
1	90	54	60	4,3
2	90	55	61	8,7
3	90	55	61	9,0
4	45	27	60	5,0
5	45	26	58	12,3
6	22	17	77	5,3
7	22	17	77	6,3
8	22	20	91	2,5
9	22	21	96	4,9
10	22	21	96	2,1
11	22	21	96	1,1
12	22	22	98	1,0
13	1	0,99	99	0,8
14	5	4,95	99	0,8
15	11	10,8	98	1,0
16	45	39	87	5,0
17	90	68	76	3,0
Примечание: R —	степень извлечения; S <sub>r</sub> —	относительное стандартно	ое отклонение.	

нако *н*-гептан медленнее испаряется, что может снизить потери на стадии пробоподготовки. Использование *н*-гептана вместо *н*-гексана (эксперменты 11 и 12) позволило повысить степень извлечения до 96 – 98 % при снижении Sr до 1 %. Условия экстракции, описанные в эксперименте 12, были признаны оптимальными для извлечения у-гексахлорциклогексана из воды.

Была изучена зависимость степени извлечения от концентрации ү-ГХЦГ при оптимальных условиях экстракции. Обнаружено, что при концентрациях, соответствующих верхней планке допустимых для изучаемого пестицида, он извлекается количественно ( $R \approx 100 \%$ ). При концентрациях выше 22 мкг/л степень извлечения последовательно снижалась. Таким образом, предлагаемая методика пробоподготовки позволяет количественно извлечь ү-ГХЦГ из воды в диапазоне концентраций 1 - 22 мкг/л.

#### Заключение

В работе проведена оптимизация условий жидкость-жидкостной экстракции ү-гексахлорциклогексана из воды при его определении методом газовой хроматографии. Особенностями предлагаемого способа пробоподготовки является применение хлорида натрия для разрушения эмульсии вместо предписанного ГОСТом этанола, а также замена *н*-гексана на *н*-гептан в качестве экстрагента. Достигнутая степень извлечения составляла 99 % при концентрациях пестицида 1 – 5 мкг/л. Увеличение концентрации ү-ГХЦГ выше 22 мкг/л приводит к снижению степени извлечения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: практич. рук-во. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 752 с.
- Briggs D. J., Courtney F. M. Agriculture and Environment: The Physical Geography of Temperature Agricultural Systems. — London – New York: Longman, 1985. P. 33.
- Manahan S. E. Environmental Chemistry. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1990. — 612 p.
- Hennion M.-C., Pichon V, Barceló D. Surface water analysis (trace-organic contaminants) and EC regulations / Trends Anal. Chem. 1994. Vol. 13. N 9. P. 361 – 372. DOI: 10.1016/0165-9936(94)85007-0
- Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду» (ТР ЕАЭС 044/2017) https://docs. cntd.ru/document/456090353 (дата обращения 10.10.2022).
- Dogheim S. M., Mohamed E. Z., Gad Alla S. A., et al. Monitoring of pesticide residues in human milk, soil, water and food samples collected from Kafr El-Zayat Governorate / J. AOAC Int. 1996. Vol. 79. N 1. P. 111 – 116. DOI: 10.1093/jaoac/79.1.111
- 7. Brito N. M., Navickiene S., Polese L., et al. Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection /

J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 957. N 2. P. 201 – 209. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00351-5

- Soler C., Maces J., Picó Y. Liquid chromatography-electrospray quadrupole ion-trap mass spectrometry of nine pesticides in fruits / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1048. N 1. P. 41 – 49. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.023
- Nardelli V., Palermo C., Centonze D. Rapid multiresidue extraction method of organochlorinated pesticides from fish feed / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1034. N 1 – 2. P. 33 – 40. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.018
- López F. J., Beltran J., Forcada M., Hernández F. Comparison of simplified methods for pesticide residue analysis. Use of large-volume injection in capillary gas chromatography / J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 823. N 1 2. P. 25 33. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00393-8
- Tahboub Y. R., Zaater M. F., Al-Talla Z. A. Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1098. N 1 – 2. P. 150 – 155. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.064
- ГОСТ 31858–2012. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией. — М.: Стандартинформ, 2014. — 11 с.
- Concha-Graña E., Fernández-Martínez G., Fernández-Villarrenaga V., et al. A study of large-volume on-column injection GC-ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water / Talanta. 2009. Vol. 78. N 3. P. 764 – 771. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.12.043
- Quayle W. C., Jepson I., Fowlis I. A. Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking waters using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high-resolution gas chromatography / J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 773. N 1 - 2. P. 271 - 276. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00190-8
- Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M. R., et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1116. N 1 – 2. P. 1 – 99. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.007
- Basheer C., Lee H. K., Obbard J. P. Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography-mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 968. N 1 – 2. P. 191 – 199. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00793-8

#### REFERENCES

- Drugov Yu. S., Zenkevich I. G., Rodin A. A. Gas chromatographic identification of air, water, soil and biological media pollution: A practical guide. — Moscow: Binom. Laboratoriya znanii, 2005. — 752 p. [in Russian].
- Briggs D. J., Courtney F. M. Agriculture and Environment: The Physical Geography of Temperature Agricultural Systems. — London – New York: Longman, 1985. P. 33.
- Manahan S. E. Environmental Chemistry. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1990. — 612 p.
- Hennion M.-C., Pichon V., Barceló D. Surface water analysis (trace-organic contaminants) and EC regulations / Trends Anal. Chem. 1994. Vol. 13. N 9. P 361 – 372. DOI: 10.1016/0165-9936(94)85007-0
- Technical Regulations of the Eurasian Economic Union "On the safety of packaged drinking water, including natural mineral water" (TR EAEU 044/2017). https://docs.cntd.ru/document/456090353 (accessed October 10, 2022) [in Russian].
- Dogheim S. M., Mohamed E. Z., Gad Alla S. A., et al. Monitoring of pesticide residues in human milk, soil, water and food samples collected from Kafr El-Zayat Governorate / J. AOAC Int. 1996. Vol. 79. N 1. P. 111 – 116. DOI: 10.1093/jaoac/79.1.111
- 7. Brito N. M., Navickiene S., Polese L., et al. Determination of pesticide residues in coconut water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-

performance liquid chromatography with ultraviolet detection / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 957. N 2. P. 201 – 209. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00351-5

- Soler C., Mañes J., Picó Y. Liquid chromatography-electrospray quadrupole ion-trap mass spectrometry of nine pesticides in fruits / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1048. N 1. P. 41 – 49. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.023
- Nardelli V., Palermo C., Centonze D. Rapid multiresidue extraction method of organochlorinated pesticides from fish feed / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1034. N 1 – 2. P. 33 – 40. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.018
- López F. J., Beltran J., Forcada M., Hernández F. Comparison of simplified methods for pesticide residue analysis. Use of large-volume injection in capillary gas chromatography / J. Chromatogr. A. 1998. Vol. 823. N 1 – 2. P. 25 – 33. DOI: 10.1016/S0021-9673(98)00393-8
- Tahboub Y. R., Zaater M. F., Al-Talla Z. A. Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1098. N I – 2. P. 150 – 155. DOI: 10.1016/j.chromeg. 2005.08.064
- DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.064
- 12. GOST 31858–2012. Drinking water. Method for determining the content of organochlorine pesticides by gas-liquid chroma-

tography. — Moscow: Standartinform, 2014. — 11 p. [in Russian].

- Concha-Graña E., Fernández-Martínez G., Fernández-Villarrenaga V., et al. A study of large-volume on-column injection GC-ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water / Talanta. 2009. Vol. 78. N 3. P. 764 – 771. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.12.043
- 14. Quayle W. C., Jepson I., Fowlis I. A. Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking waters using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high-resolution gas chromatography / J. Chromatogr. A. 1997. Vol. 773. N 1 – 2. P. 271 – 276. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00190-8
- Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M. R., et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction / J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1116. N 1 – 2. P. 1 – 99. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.007
- Basheer C., Lee H. K., Obbard J. P. Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatographymass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 968. N 1 – 2. P. 191 – 199. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00793-8

## Исследование структуры и свойств Structure and properties research

## Физические методы исследования и контроля

Physical methods of research and monitoring

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-31-37

## КОНТРОЛЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ МИКРОФОКУСНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ

## © Николай Николаевич Потрахов\*, Карина Константиновна Гук, Виктор Борисович Бессонов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ) имени В. И. Ульянова (Ленина), Россия, 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5; \*e-mail: kzhamova@gmail.com

Статья поступила 18 октября 2022 г. Поступила после доработки 2 ноября 2022 г. Принята к публикации 12 декабря 2022 г.

Ренттенографические методы по сравнению с другими методами контроля характеризуются высокой информативностью, наглядностью и оперативностью. В работе представлены результаты применения микрофокусной рентгенографии при контроле и диагностике промышленных изделий. Отличительная особенность метода микрофокусной рентгенографии — использование источника рентгеновского излучения с фокусным пятном микронных размеров и съемка с прямым геометрическим увеличением объекта исследования. Минимальные размеры визуализируемых структур в этом случае не ограничены размером пикселя приемника изображения и могут быть существенно меньше. Показано, что микрофокусная рентгенография позволяет не менее чем на порядок увеличить информативность получаемых рентгенограмм вследствие повышения пространственного разрешения. При этом технические средства для реализации метода могут быть малогабаритными, рассчитанными на применение в нестационарных и неспециализированных условиях. Полученные результаты могут быть использованы в научных исследованиях, при промышленном контроле изделий в электронике, приборостроении и других областях.

Ключевые слова: микрофокусная рентгенография; рентгеновский контроль и диагностика; передвижные рентгенографические и рентгенотомографические установки.

#### CONTROL OF INDUSTRIAL PRODUCTS BY MICROFOCUS RADIOGRAPHY

#### © Nikolai N. Potrakhov\*, Karina K. Guk, Viktor B. Bessonov

St. Petersburg Electrotechnical University (LETI), 5, ul. Professora Popova, St. Petersburg, 197022, Russia; \*e-mail: kzhamova@gmail.com

Received October 18, 2022. Revised November 2, 2022. Accepted December 12, 2022.

X-ray methods in comparison with other control methods are characterized by high information content, clarity and efficiency. The paper presents the results of the use of microfocus radiography in the control and diagnostics of industrial products. A distinctive feature of the microfocus radiography method is the use of an X-ray source with a focal spot of micron sizes and a survey geometry with a direct geometric increase in the object of study. The minimum dimensions of the rendered structures in this case are not limited by the pixel size of the image receiver and can be significantly smaller. It is shown that the use of the microfocus radiography method makes it possible to increase the information content of the resulting radiographs by at least an order of magnitude, due to an increase in spatial resolution. At the same time, the technical means for implementing the described method can be small-sized, designed for use in non-stationary and non-specialized conditions. The results obtained can be used in scientific research and industrial control in the following areas: electronics, additive technologies, instrumentation and others.

Keywords: microfocus radiography; X-ray control and diagnostics; mobile radiography and X-ray tomography units.



Рис. 1. Типовая конструкция рентгеновской трубки Fig. 1. Typical design of an X-ray tube

#### Введение

Рентгеновское излучение широко используют для контроля промышленных изделий. Основные преимущества рентгеновских методов, в первую очередь рентгенографических, — высокие наглядность и информативность получаемых результатов, оперативность, относительная простота реализации. При этом рентгеновские методы относятся к неразрушающим, т.е. позволяют оценить внутреннее строение объекта контроля, не нарушая его целостности.

Разработка цифровых приемников рентгеновского изображения дала возможность создать установки для рентгеновского контроля и диагностики в передвижном исполнении. С помощью передвижных (портативных) рентгенодиагностических установок (ПРДУ) можно проводить контроль промышленных изделий непосредственно на месте их производства (в цехе, на монтажном участке или поточной линии сборки и др.).

В большинстве случаев пространственное разрешение при рентгеновском неразрушающем контроле ограничено характеристиками приемника рентгеновского изображения (ПРИ), точнее — размером его пикселя. Применяют приемники с размером пикселя 50 мкм и более, обеспечивающие пространственное разрешение менее 10 пар линий на миллиметр, что совершенно недостаточно при современных исследованиях. Вместе с тем повышение пространственного разрешения возможно путем использования специальных методов съемки, например, микрофокусной рентгенографии.

Цель работы — исследование технических объектов контроля методом микрофокусной рентгенографии.

#### Материалы, методика, оборудование

Рентгенография — способ получения изображения объекта исследования (ОИ) с помощью рентгеновского излучения (РИ). Для этого ОИ располагают между источником рентгеновского излучения (ИРИ) и ПРИ.

В качестве ИРИ обычно используют рентгеновскую трубку (рис. 1) [1-4]. Один из ключевых ее параметров при проведении рентгенографии — фокусное пятно, точнее, характерные размеры участка на поверхности мишени анода трубки, который бомбардируется пучком ускоренных электронов и из которого, соответственно, генерируется РИ.

При прохождении сквозь объект РИ «ослабляется» (частично поглощается веществом объекта, частично рассеивается под разными углами по отношению к первоначальному направлению своего распространения). Степень ослабления зависит от плотности вещества и толщины ОИ, если он однороден, или плотности и размеров деталей его структуры. В результате на выходе из объекта РИ несет информацию о его внутреннем строении. Для визуализации этой информации в настоящее время используют цифровые ПРИ [5 – 7].

В целом рентгеновское изображение — сумма проекций (теней) от деталей строения ОИ, наложенных друг на друга. Другими словами, оно содержит информацию о суммарной плотности вещества по толщине ОИ в каждой условной точке (пикселе) на площади рентгеновской тени (проекции) объекта в плоскости ПРИ. Соответственно, рентгеновское изображение ОИ в рентгенографии характеризуется как плоское (двумерное) или теневое суммационное [8].

Размер пикселя рентгеновского изображения определяется пространственной разрешающей способностью рентгенографической системы, состоящей из ИРИ и ПРИ, а также размерами фокусного пятна ИРИ. Чем выше суммарная пространственная разрешающая способность рентгенографической системы, тем меньше пиксель получаемого рентгеновского изображения и тем более мелкие детали строения ОИ могут быть обнаружены на рентгеновском снимке.

Взаимное расположение ОИ, ИРИ и ПРИ, а также расстояния  $f_1$  (ИРИ – ПРИ) и  $f_2$  (ПРИ – ОИ) определяют рентгенооптическую схему съемки и, соответственно, коэффициент геометрического увеличения изображения m ОИ:

$$m = f_2/f_1$$

На рис. 2 приведены рентгенооптические схемы съемки в контактной и проекционной рентгенографии ( $f_1$ ,  $f_2$  — расстояния ИРИ – ПРИ и ИРИ – ОИ).

Для реализации контактной рентгенографии используют ИРИ с так называемым протяженным фокусным пятном *D*. Его характерный размер составляет около 1 мм. Только при расположении ОИ в непосредственной близости к ПРИ (в контакте) обеспечивается необходимая резкость получаемого изображения (см. рис. 2, *a*). Удаление ОИ от ПРИ приводит к нерезкости изображения — «размытию» границ (см. рис. 2, *б*).

При проекционной рентгенографии применяют ИРИ с так называемым точечным фокусным пятном d, характерный размер которого менее 0,1 мм (как правило, от нескольких микрометров до десятков микрометров). В этом случае требуемая резкость изображения сохраняется практически при любом расположении ОИ в пространстве между ИРИ и ПРИ, что позволяет получать резкое изображение объекта с проекционным увеличением до нескольких сотен и даже тысяч раз.

Контактную и проекционную рентгенографии различают в зависимости от соотношения расстояний  $f_1$  и  $f_2$  и эффективных размеров фокусного пятна (при стандартной (контактной) рентгенографии —  $f_2 \ge f_1$ , m = 1 - 1,5, при проекционной —  $f_1 \ge f_2$ ,  $m \approx 10 - 1000$ ).

Поскольку в проекционной рентгенографии используют ИРИ с характерным размером фокусного пятна менее 0,1 мм, то ее еще определяют как микрофокусную рентгенографию [9].

Проведенные исследования выявили основные особенности (эффекты) процесса формирования рентгеновского изображения при использовании ИРИ с фокусным пятном микронных размеров [10]:

эффект увеличения глубины резкости; эффект «воздушной подушки»; эффект псевдообъемного изображения; эффект фазового контраста.

Имея разную природу, эти особенности проявляются одновременно и позволяют в микрофокусной рентгенографии значимо снизить экспозиционную дозу РИ при сохранении качества получаемого изображения ОИ по сравнению со стандартной рентгенографией.

Рентгеновская томография — способ получения изображения отдельного слоя ОИ с помощью РИ — позволяет определить (вычислить) плотность вещества в каждой условной точке (вокселе) объема ОИ. Поэтому в результате рентгеновской томографии может быть реконструировано рентгеновское изображение отдельного слоя ОИ определенной толщины в любом произвольном сечении или его трехмерное изображение. В отличие от рентгенографии на изображение конкретного слоя не будут наложены изображения деталей строения ОИ, не принадлежащих этому слою. Соответственно, рентгеновское изображение ОИ в томографии характеризуется как объемное (трехмерное) [11, 12].

В общем случае при рентгеновской томографии рентгеновские снимки ОИ выполняются по-



**Рис. 2.** Рентгенооптические схемы съемки в контактной  $(a, \delta)$  и проекционной (e, z) рентгенографии при близости и удалении ОИ и ПРИ соответственно: 1 — фокусное пятно ИРИ с характерным размером D; 2 — ОИ; 3 — плоскость ПРИ

**Fig. 2.** X-ray optical scheme of shooting in contact (a, b) and projection (c, d) radiography at the proximity and distance of RI and PRI, respectively: 1 — focal spot of RES with a characteristic size D; 2 — OI; 3 — plane PRI

следовательно с разных сторон. Для этого ИРИ и ПРИ одновременно с определенным шагом перемещают по окружности вокруг оси ОИ. Проводится так называемая многоракурсная съемка, дающая ряд отдельных снимков (проекций) объекта. При этом каждая условная точка ОИ многократно (по числу проекций) просвечивается.



Рис. 3. Рентгенооптическая схема томографической съемки широкорасходящимся пучком РИ: 1 — ИРИ; 2 — ОИ (микросхема); 3 — ПРИ

Fig. 3. X-ray optical scheme of tomographic imaging with a widely divergent X-ray beam: 1 - IRI; 2 - OI (microcircuit); 3 - PRI

На рис. 3 представлена рентгенооптическая схема томографической съемки широкорасходящимся пучком РИ.

Количество выполняемых проекций определяет точность вычисления плотности вещества в каждой точке ОИ и, соответственно, точность последующей реконструкции изображения конкретного слоя в сечении ОИ или трехмерного изображения всего объекта.

Размеры вокселя в томографии (так же, как и пикселя в рентгенографии) в первую очередь определяются разрешающей способностью ПРИ. Однако использование ИРИ с фокусным пятном микронных размеров дает возможность многократно увеличить пространственную разрешающую способность рентгеновской томографии за счет проекционного увеличения изображения ОИ.

Для реализации методики микрофокусной рентгенографии разработаны ПРДУ и рентгенотомографические установки семейства МРКТ (рис. 4) [13 – 16]. Ни одно из производств современной электронной техники не может обойтись без контроля качества ключевых технологических операций, например, «разварки» внутренних выводов диодов, транзисторов, микросхем и других или паяных соединений печатных плат [17, 18].

Типовая конструкция ПРДУ включает рентгенозащитную камеру (РЗК) для проведения рентгенографических работ, ИРИ моноблочного типа, цифровой ПРИ на основе плоскопанельного детектора РИ, персональный компьютер с установленным специализированным программным обеспечением (ПО) и устройство для позиционирования (УП) объекта. Типы рентгеновской трубки и детектора РИ, а также конструкция и количество степеней перемещения УП зависят от форм-фактора ОИ и задач контроля.

Для получения трехмерных рентгеновских изображений изделий электронной техники используют микрофокусные рентгеновские компьютерные томографические установки семейства MPKT.

#### Обсуждение результатов

На рис. 5 представлены рентгеновские снимки платы, полученные на ИРИ с характерным размером фокусного пятна 1 и 0,1 мм. Информа-



**Рис. 4.** Рентгенографические установки семейства ПРДУ (*a*), микрофокусный рентгеновский компьютерный томограф МРКТ-04 (б)

Fig. 4. X-ray units of the PRDU family (a) and microfocus X-ray computed tomograph MRCT-04 (b)


**Рис. 5.** Рентгеновские снимки тест-объекта, полученные на аппарате с фокусным пятном 1 (a - z) и 0,1 мм  $(\partial - 3)$ **Fig. 5.** X-ray images of the test object obtained on a device with a focal spot of 1 (a - d) and 0.1 mm (e - h)

тивность снимков оценивали визуально, а также по величине информационного индекса Q, рассчитанного с помощью специальной компьютерной программы. Под информационным индексом понимается количество элементарных участков, которые можно выделить на снимке при условии, что средняя плотность почернения каждого участка по отношению к примыкающим участкам отличается не менее чем на 5 % [19].

Видно, что с ростом увеличения изображения при микрофокусной рентгенографии (в отличие от стандартной рентгенографии) не только сохраняется резкость изображения, но и прослеживаются детали, не различимые при контактной съемке. Соответственно, индекс информативности меняется от 280 (контактный микрофокусный снимок) до 758 (микрофокусный снимок с 8-кратным увеличением изображения).

МРКТ успешно применяют при входном контроле электронных компонентов и печатных плат, например, паяных соединений, дефектов нанесения паяльной пасты, включая обнаружение пустот, перемычек и др., поиск посторонних элементов. Высокая разрешающая способность получаемого изображения позволяет отчетливо визуализировать металлизацию переходных отверстий на многослойных печатных платах, а



**Рис. 6.** Рентгеновские изображения фрагментов печатных плат: *а* — металлизация переходных отверстий; *б* — пустоты при монтаже микросхем на платах

**Fig. 6.** X-ray images of fragments of printed circuit boards: a — metallization of vias; b — voids when mounting microcircuits on boards

также пустот во впаянных или клеевых соединениях при монтаже микросхем на платах (рис. 6).

Внутри РЗК, входящей в состав томографа, расположены ИРИ моноблочного типа РАП-150М-0,1-5 с микрофокусной рентгеновской трубкой БС16 (IV), ПРИ на основе твердотельного плоскопанельного двухкоординатного детектора, а также автоматизированное УП для враще-



Рис. 7. Трехмерное рентгеновское изображение диода Ганна

Fig. 7. 3D X-ray image of a Gunn diode

ния и перемещения ОИ вдоль оси пучка РИ. Для управления работой основных узлов томографа, сбора и обработки проекционных данных и реконструкции изображения ОИ используют оригинальное ПО [20, 21].

На рис. 7 представлено трехмерное рентгеновское изображение диода Ганна, полученное на томографе МРКТ-04. Послойный анализ изображения позволил зафиксировать отсутствие эклектического соединения на одной из четырех контактных площадок.

#### Заключение

Проведенные испытания показали, что применение метода микрофокусной рентгенографии при контроле промышленных объектов позволяет в несколько раз повысить информативность результатов исследований. При этом особенности метода дают возможность реализовать его с помощью портативных технических средств, что особенно важно с точки зрения универсальности их использования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Иванов С. А., Щукин Г. А. Рентгеновские трубки технического назначения. — Л.: Энергоатомиздат, 1989. — 200 с.
- Подымский А. А., Потрахов Н. Н. Микрофокусные рентеновские трубки нового поколения / Контроль. Диагностика. 2017. № 4. С. 4 – 8. DOI: 10.14489/td.2017.04
- Potrakhov N. N., Bessonov V. B., Obodovsky A. V., et al. 0,2BPM64-200 microfocus X-ray tube for projection radiography / Russ. J. Nondestruct. Testing. 2017. Vol. 53. N 3. P. 227 – 230. DOI: 10.1134/S106183091703007X
- Буртелов В. А., Кудряшов А. В., Шешин Е. П., Худа Халид Хамид Маджма. Компактные источники рентгеновского излучения / Труды МФТИ. 2019. Т. 11. № 2(42). С. 116 – 155.
- Мирошниченко С. И. Цифровые приемники рентгеновских изображений. — Киев: Медицина Украины, 2014. — 100 с.

- Kozhevnikov D., Chelkov G., Demichev M., et al. Performance and applications of GaAs: Cr-based Medipix detector in X-ray CT / J. Instr. 2017. Vol. 12. N 1. P. C01005.
- Kim H., Cunningham I., Yin Z., Cho G. On the development of digital radiography detectors: a review / Int. J. Prec. Eng. Manufact. 2008. Vol. 9. P. 86 – 100.
- Григоров М. С. Классификация цифровых систем неразрушающего рентгеновского контроля изделий микроэлектроники / Труды СПИИРАН. 2014. № 4(35). С. 94 – 107.
- Потрахов Н. Н. Диагностические возможности микрофокусной рентгенографии / Медицинская техника. 2014. № 5(287). С. 8 – 12.
- Микрофокусная рентгенография в медицине. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. — 91 с.
- Терещенко С. А. Методы вычислительной томографии. М.: Физматлит, 2004. — 318 с.
- Бессонов В. Б., Потрахов Н. Н., Ободовский А. В. и др. Рентгеновская томография / Фотоника. 2019. Т. 13. № 7. С. 688 – 693.
- Потрахов Н. Н., Грязнов А. Ю., Жамова К. К. и др. Микрофокусная рентгенография: результаты исследований Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова / Территория NDT. 2016. № 3. С. 54.
- Потрахов Н. Н., Бессонов В. Б., Ободовский А. В. и др. Установки для рентгеновского контроля (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 10. С. 35 – 42.
- Потрахов Н., Хаютин С., Лифшиц В., Осес Р. Установка ПРДУ «КРОС» для экспрессного определения кристаллографической ориентации кубических монокристаллов по обратным лауэграммам / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 8. С. 27 – 30.
- 16. Потрахов Е. Н., Потрахов Н. Н., Подымский А. А. и др. Контроль качества кольцевых сварных швов малого диаметра с помощью рентгеновского аппарата РАП-120ПМ / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 36 – 38.
- 17. Алыков А., Корбанкова Т., Кулибаба А. и др. Рентгеновский контроль электронной компонентной базы / Электроника: наука, технология, бизнес. 2021. № 6(207). С. 62 – 65. DOI: 10.22184/1992-4178.2021.207.6.62.65
- Корж Д. А., Севрюгин П. В. Анализ методов и средств входного контроля печатных плат / Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2018. Т. 18. № 5. С. 1139 – 1142.
- Потрахов Н. Н. Микрофокусная рентгенография в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. — СПб.: Техномедиа, 2007. — 184 с.
- Устинов А. О. Системы рентгеновской инспекции электронных узлов отечественного производства / Наноиндустрия. 2020. № S96-2. С. 515 517. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.515.517
- Бессонов В. Б., Ларионов И. А., Ободовский А. В. Особенности разработки программно-аппаратных комплексов для микрофокусной рентгеновской компьютерной томографии / Физические основы приборостроения. 2019. Т. 8. № 4(34). С. 23 33.

#### REFERENCES

- Ivanov S. A., Shchukin G. A. X-ray tubes for technical purposes. Leningrad: Énergoatomizdat, 1989. 200 p. [in Russian].
- 2. Podymsky A. A., Potrakhov N. N. Microfocus X-ray tubes of a new generation / Kontrol'. Diagn. 2017. N 4. P. 4 – 8 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.2017.04
- Potrakhov N. N., Bessonov V. B., Obodovsky A. V., et al. 0,2BPM64-200 microfocus X-ray tube for projection radiography / Russ. J. Nondestruct. Testing. 2017. Vol. 53. N 3. P. 227 – 230. DOI: 10.1134/S106183091703007X

- Burtelov V. A., Kudryashov A. V., Sheshin E. P., Khuda Khalid Khamid Majma. Compact sources of X-ray radiation / Tr. MFTI. 2019. Vol. 11. N 2(42). P. 116 – 155 [in Russian].
- Miroshnichenko S. I. Digital receivers of X-ray images: monograph. — Kiev: Meditsina Ukrainy, 2014. — 100 p. [in Russian].
- Kozhevnikov D., Chelkov G., Demichev M., et al. Performance and applications of GaAs: Cr-based Medipix detector in X-ray CT / J. Instr. 2017. Vol. 12. N 1. P. C01005.
- Kim H., Cunningham I., Yin Z., Cho G. On the development of digital radiography detectors: a review / Int. J. Prec. Eng. Manufact. 2008. Vol. 9. P. 86 – 100.
- Grigorov M. S. Classification of digital systems for nondestructive x-ray testing of microelectronic products / Tr. SPIIRAN. 2014. N 4(35). P. 94 – 107 [in Russian].
- Potrakhov N. N. Diagnostic capabilities of microfocus radiography / Med. Tekh. 2014. N 5(287). P. 8 – 12 [in Russian].
- Microfocus radiography in medicine. St. Petersburg: SPbGÉTU "LÉTI", 2015. — 91 p. [in Russian].
- Tereshchenko S. A. Methods of computational tomography. — Moscow: Fizmatlit. 2004. — 318 p. [in Russian].
- Bessonov V. B., Potrakhov N. N., Obodovsky A. V., et al. X-ray tomography / Fotonika. 2019. Vol. 13. N 7. P. 688 – 693 [in Russian].
- Potrakhov N. N., Gryaznov A. Yu., Zhamova K. K., et al. Microfocus radiography: research results of St. Petersburg State Electrotechnical University "LÉTI" / Terr. NDT. 2016. N 3. P. 54 [in Russian].
- Potrakhov N. N., Bessonov V. B., Obodovsky A. V., et al. Installations for X-ray control (review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 10. P. 35 – 42 [in Russian].

- Potrakhov N. N., Khayutin S. G., Lifshits V. A., Oses R. "KROS" PRDE device for express determination of the crystal- lographic orientation of cubic single crystals from inverse Laue patterns / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 8. P. 27 – 30 [in Russian].
- Potrakhov E. N., Potrakhov N. N., Podymsky A. A., et al. Quality control of small-diameter circumferential welds using the RAP-120PM X-ray machine / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 6. P. 36 – 38 [in Russian].
- Alykov A., Korbankova T., Kulibaba A., et al. X-ray control of electronic component base / Élektronika Nauka Tekhnol. Biznes. 2021. N 6(207). P 62 – 65 [in Russian]. DOI: 10.22184/1992-4178.2021.207.6.62.65
- Korzh D. A., Sevryugin P. V. Analysis of methods and means of input control of printed circuit boards / Fund. Probl. Radioélektr. Priborostr. 2018. Vol. 18. N 5. P. 1139 – 1142 [in Russian].
- Potrakhov N. N. Microfocus radiography in dentistry and maxillofacial surgery. — St. Petersburg: Tekhnomedia, 2007. — 184 p. [in Russian].
- Ustinov A. O. Systems of X-ray inspection of electronic components of domestic production / Nanoindustriya. 2020. N S96-2. P. 515 – 517 [in Russian]. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.515.517
- Bessonov V. B., Larionov I. A., Obodovsky A. V. Features of the development of software and hardware systems for microfocus X-ray computed tomography / Fiz. Osnovy Priborostr. 2019. Vol. 8. N 4(34). P. 23 – 33 [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-38-45

## АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ И НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ, МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

### © Максим Михайлович Мельников<sup>1</sup>, Юлия Вячеславовна Прыкина<sup>2</sup>, Юлия Жановна Вагапова<sup>2\*</sup>, Александр Иванович Костев<sup>2</sup>

1 Русский НИИ трубной промышленности, Россия, 454139, г. Челябинск, ул. Новороссийская, д. 30.

<sup>2</sup> Научно-технический центр ТМК, Россия, 121205, Москва, Территория инновационного центра Сколково, ул. Большой бульвар, д. 5; \*e-mail: VagapovaYZ@tmk-group.com

Статья поступила 24 сентября 2022 г. Поступила после доработки 14 ноября 2022 г. Принята к публикации 25 января 2023 г.

Использование внутренних защитных покрытий для защиты стальных труб — один из наиболее эффективных и надежных способов борьбы с коррозией. Наибольшее распространение получили покрытия на основе эпоксидных пленкообразующих, обладающие высокой адгезией к стали и химической стойкостью к воздействию различных агрессивных факторов. Формирование эпоксидных покрытий неразрывно связано с взаимодействиями, происходящими на поверхности металла, и физико-химическими свойствами самого полимера и характеризуется процессом отверждения (полимеризации), а также меняющимися в ходе него теплофизическими параметрами (температурой стеклования, степенью отверждения). Для определения температуры стеклования полимера на практике широко применяют метод дифференциальной сканирующей калориметрии, позволяющий регистрировать фазовые переходы и их значения для самых различных материалов. Точность определения параметров зависит от множества факторов, связанных как с возможностями самого прибора, так и с методологическими подходами. Это приводит к отсутствию повторяемости и воспроизводимости результатов испытаний в различных лабораториях и, как следствие, — единых критериев оценки качества защитных покрытий. В работе представлены результаты исследования влияния различных факторов на определение теплофизических свойств эпоксидных покрытий методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено влияние аппаратурных условий проведения испытаний, способов пробоподготовки, методов обработки результатов с помощью специализированного программного обеспечения на определение теплофизических свойств эпоксидных покрытий методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные результаты могут быть использованы для разработки уточненной процедуры определения степени отверждения лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных порошковых красок.

**Ключевые слова:** дифференциальная сканирующая калориметрия; эпоксидные покрытия; температура стеклования; степень отверждения; теплофизические свойства.

#### ANALYSIS OF FACTORS AFFECTING THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF CURING EPOXY COATINGS OF OIL AND GAS PIPES BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

# Maksim M. Melnikov<sup>1</sup>, Yuliya V. Prykina<sup>2</sup>, Yuliya Zh. Vagapova<sup>2\*</sup>, Aleksandr I. Kostev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> The Russian Research Institute of the Pipe Industry (RusNITI), 30, Novorossiyskaya ul., Chelyabinsk, 454139, Russia.

<sup>2</sup> TMK R&D, 5, Bolshoy bulvar, Territoriya innovatsionnogo tsentra Skolkovo, Moscow, 121205, Russia;

\*e-mail: VagapovaYZ@tmk-group.com

Received September 24, 2022. Revised November 14, 2022. Accepted January 25, 2023.

The use of internal protective coating of steel pipes is one of the most effective and reliable ways to prevent corrosion. The most widespread coatings based on epoxy film-forming exhibit high adhesion to steel and chemical resistance to various aggressive factors. The formation of epoxy coatings is intimately connected with the interactions occurring on the metal surface, the physicochemical properties of the polymer itself

and with the process of curing (polymerization), as well as with the thermophysical parameters that change during curing (glass transition temperature, degree of curing). The method of differential scanning calorimetry is widely used in practice to determine glass transition temperature which provide detecting phase transitions and their values in different materials. The accuracy of this method depends on many factors related to the instrument properties and methodological approaches which leads to a lack of repeatability and reproducibility of test results in various laboratories, and as a result, to the absence of a unified criteria for assessing the quality of protective coatings. We present the results of studying the degree of curing the epoxy coatings of oil and gas pipes by differential scanning calorimetry. The effect of instrumental conditions for laboratory tests, sample preparation methods, and methods of data processing by specialized software on the determination of thermophysical properties of epoxy coatings by differential scanning calorimetry was revealed. The results obtained can be used in developing a refined procedure for determining the degree of curing protective coatings.

**Keywords:** differential scanning calorimetry; epoxy coatings; glass transition temperature; degree of cure; thermophysical properties.

#### Введение

Коррозионное разрушение внутренней поверхности нефтегазопроводных и насосно-компрессорных труб приводит к серьезным осложнениям при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений [1, 2]. Один из наиболее распространенных и успешно применяемых способов защиты стальных труб от коррозии нанесение защитных покрытий на основе жидких или порошковых эпоксидных лакокрасочных материалов [3, 4]. Для оценки свойств и формирования показателей защитных покрытий испытательные лаборатории применяют как стандартные, так и вновь разрабатываемые методики испытаний.

Полнота полимеризации — один из основных показателей сформированного эпоксидного покрытия. Она характеризуется значением степени отверждения и определяет его физико-механические и защитные свойства [5, 6]. Полимеризация неразрывно связана с процессами, происходящими на поверхности металла, и физикохимическими свойствами полимерного материала. При формировании покрытия на основе эпоксидных порошковых лакокрасочных материалов (ЛКМ) полимеризация проходит несколько стадий: сначала полимер переходит в вязкотекучее состояние, затем частицы порошка сплавляются, образуя монолитный слой, одновременно со сплавлением происходит смачивание покрываемой поверхности и растекание расплава полимеpa [7 – 10].

Для определения степени отверждения покрытия ( $\Delta T_g$ ) на основе эпоксидного порошкового ЛКМ широко применяют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при котором определяется разность температур стеклования ( $\Delta T_g$ ), полученных при последовательных термических сканированиях (циклах нагрева) [11, 12]. Значение температуры стеклования зависит как от свойств исследуемого материала, так и метода и условий проведения испытания. В связи с этим при определении степени отверждения покрытия в разных лабораториях наблюдается отсутствие повторяемости и воспроизводимости результатов испытаний [13 – 16].

Цель работы — определение основных факторов, влияющих на сходимость результатов при определении степени отверждения лакокрасочного покрытия на основе эпоксидной порошковой краски методом ДСК.

#### Материалы, методика, оборудование

На сегодняшний день общие принципы и процедура определения температуры стеклования и степени отверждения покрытия приведены в следующих нормативных документах:

ISO 11357-1, ГОСТ Р 55134 — описывают ряд общих аспектов ДСК, таких как принцип работы прибора и его оснащение, отбор проб, калибровка;

ISO 11357-2, ГОСТ Р 55135 — устанавливают методы определения значения температуры стеклования;

CSA Z245.20, ISO 21809-2, ГОСТ Р ИСО 21809-2, NACE SP0394 — содержат процедуру определения степени отверждения покрытия.

Для определения основных факторов, влияющих на значение степени отверждения эпоксидного покрытия, проанализированы методологические подходы в указанных стандартах, разработана программа лабораторных испытаний, позволяющая оценить влияние:

скорости охлаждения и нагрева, ограниченной оснащением прибора;

типа инертного газа;

пробоподготовки, процедуры отбора проб и их расположения в тигле;

изотермической выдержки в предварительном цикле нагрева;

температуры «начала деградации» покрытия — точки D (температуры, при которой полимер начинает гореть и интенсивно терять массу);

процедуры обработки полученных результатов. Перечисленные факторы были разделены на три основные группы:

способы пробоподготовки;

условия испытания по температурной программе;

методы обработки результатов (кривых ДСК).

Для проведения исследований были подготовлены образцы — стальные пластины размером 100 × 100 мм — с покрытием на основе порошковой эпоксидной краски марки П-ЭП-585. Подготовка поверхности соответствовала требованиям производителя ЛКМ.

Поскольку расчетное значение степени отверждения ( $\Delta T_g$ ) определяется как разность температур стеклования, полученных при последовательных термических циклах нагрева, а температура стеклования сформированного покрытия зависит от фактического режима его полимеризации, для испытаний были подготовлены образцы с разными режимами отверждения покрытия.

Отверждение покрытия проводили по следующим температурным режимам:

при температуре ниже рекомендованной производителем ЛКМ (недоотверждение) — 140 °С в течение 20 мин (140/20);

при температуре, рекомендованной производителем ЛКМ (отверждение) — 180 °С в течение 20 мин (180/20);

при температуре выше рекомендованной производителем ЛКМ (переотверждение) — 220 °С в течение 20 мин (220/20).

Измерения проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 200 F3 Maia (NETZSCH), обработку кривых ДСК с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus — Термический анализ Version 5.2.1 (NETZSCH).

Работу проводили следующим образом.

Для определения степени отверждения покрытия была выбрана температурная программа по CSA Z245.20. Согласно ей, перед определением степени отверждения покрытия по основной температурной программе необходимо определить исходные теплофизические характеристики покрытия. Предварительный анализ проводят путем нагрева образца при температуре от 25 до 285 °C. Для исследуемого покрытия П-ЭП-585 ориентировочная температура стеклования  $T_g$ составила 114 °C, температура «начала деградации» (D - 275) °C.

Измерение степени отверждения покрытия. Отбор пробы пленки покрытия проводили при температуре 20 °С, при этом исключались воздействия, приводящие к нагреванию образца. Отобранную пробу размещали в алюминиевом тигле с плоским дном в виде нескольких фрагментов. При измерениях в качестве продувочного газа использовали аргон (расход — 100 мл/мин, скорость нагрева/охлаждения — 20 °С/мин). Измерения проводили по следующей температурной программе:

предварительный нагрев измерительной ячейки прибора до температуры  $A = (T_g - 40)$  °C с одновременной продувкой аргоном в течение 5 мин;

1-й нагрев до температуры  $B = (T_g + 10)$  °C с последующей изотермической выдержкой в течение 2 мин;

охлаждение до температуры *A* с последующей изотермической выдержкой в течение 5 мин;

2-й нагрев до температуры «начала деградации» D = 275 °C;

охлаждение до температуры A с последующей изотермической выдержкой в течение 5 мин;

3-й нагрев до температуры  $(T_g + 50)$  °C;

охлаждение до температуры окружающей среды.

Обработка результатов измерений. Результаты обрабатывали методом точки перегиба (ISO 11357-2, ГОСТ Р 55135). Степень отверждения покрытия рассчитывали как разницу температур стеклования, полученных в 3-м и 2-м нагревах ( $\Delta T_g = T_{g3} - T_{g2}$ ).

Проверку точности полученных значений степени отверждения покрытия проводили на основе комплекса исследований по каждой группе следующих факторов (способ пробоподготовки образцов):

отбор проб при температуре 20 °C одним или несколькими фрагментами пленки или соскоб поверхностного слоя покрытия;

отбор проб одним фрагментом при температуре минус 30 °C и их расположение внутренней или внешней стороной к тиглю.

Условия проведения испытаний, влияющие на результаты измерений, приведены в табл. 1.

При исследовании каждого фактора было проведено три параллельных измерения степени отверждения покрытия. За итоговый результат принимали среднеарифметическое значение.

#### Обсуждение результатов

На образцах для исследований была определена степень отверждения покрытия по программе испытаний, приведенной в табл. 1. Результаты испытаний, полученные по основной температурной программе, представлены на рис. 1.

Получены следующие значения степени отверждения покрытия  $\Delta T_g$  при определении температуры стеклования методом перегиба, °C: режим 140/20 (недоотверждение) — 10,3, режим 180/20 (отверждение) — 1,4, режим 220/20 (переотверждение) — 0,03.



**Рис. 1.** Результаты испытаний по основной температурной программе **Fig. 1.** Test results for the main temperature program

Значение степени отверждения, полученное для «недоотвержденного» покрытия (режим 140/20), может быть связано с тем, что в процессе полимеризации покрытия при его недоотверждении образуются связанные между собой надмолекулярные структуры (глобулы), формирующие структуру, не обладающую сильным взаимодействием и прочностью. Это приводит к изменению свойств при малых физических воздействиях на покрытие [17 – 19]. Для «отвержденного» и «переотвержденного» типов покрытия отмечено увеличение ориентировочной температуры стеклования  $T_g$ , что может быть связано с ростом количества глобул при повышении температуры и увеличении времени формирования покрытия [20, 21].

Оценка влияния аппаратурных факторов и температурной программы на значение степени отверждения покрытия. Суммарно было проведено около 70 испытаний, оценивающих воздействие 23 факторов на значения температу-

**Таблица 1.** Условия испытаний, исследуемые в температурных программах **Table 1.** Test conditions used in temperature programs

	2 2 2				
№ п/п	Условия проведения испытаний	Изменяемый параметр			
1	Скорость охлаждения	10 °С/мин			
		15 °С/мин			
		20 °С/мин			
2	Тип продувочного газа	Азот (100 мл/мин)			
		Аргон (100 мл/мин)			
3	Температура начала измерения $A$	$(T_g - 40)$ °C			
	(по CSA Z245.20)	$(T_g - 50) \ ^{\circ}{ m C}$			
4	Продолжительность изотермической выдержки при	2 мин			
	температуре $B$ (CSA Z245.20) в первом цикле нагрева	і 5 мин			
5	Продолжительность изотермической выдержки при	5 мин при $A=(T_g$ – 40) °C только перед первым нагревом			
	температуре начала измерения $A (CSA Z245.20)$	5 мин при $A=(T_{\rm g}$ – 40) °C перед каждым нагревом			
		5 мин при А = $(T_g - 50)$ °С перед каждым нагревом			
6	Температура «начала деградации» D (CSA Z245.20)	$D = (275 + 10) ^{\circ}\mathrm{C}$			
		$D=275~{ m °C}$			
		$D = (275 - 10) \ ^{\circ}\mathrm{C}$			



**Рис. 2.** Степень отверждения  $\Delta T_g$  покрытия при скорости охлаждения 10 и 15 °С/мин (*a*), изотермической выдержке при температуре *B* при 1-м нагреве 2 и 5 мин (*б*), изотермической выдержке при температуре  $A = (T_g - 40)$  °С перед каждым или 1-м нагревом (*в*)

**Fig. 2.** The degree of curing coating  $\Delta T_g$  at a cooling rate of 10 and 15 °C/min (*a*), isothermal exposure at a temperature *B* in the 1<sup>st</sup> heating for 2 and 5 min (*b*), isothermal exposure at a temperature  $A = (T_g - 40)$  °C before each or 1<sup>st</sup> heating (*c*)

ры стеклования и степени отверждения. Установлено, что значимые различия достигаются при:

изменении скорости охлаждения;

длительности изотермической выдержки при температуре *В* при первом нагреве;

наличии изотермической выдержки при температуре A перед первым или каждым нагревом.

На рис. 2 приведена зависимость  $\Delta T_g$  от изменений условий проведения испытаний, касающихся аппаратурных факторов и температурных режимов.

Анализ результатов влияния аппаратурных факторов и температурной программы на значение степени отверждения покрытия. Испытания по определению степени отверждения покрытия методом ДСК показали, что на температуру стеклования и, как следствие, степень отверждения не влияют:

1) условия отбора проб и расположение образцов в тигле:

отбор пробы покрытия одним фрагментом при 20 или минус 30 °C;

отбор пробы с расположением внешней или внутренней стороной к тиглю; отбор пробы способом соскоба или на всю толщину пленки;

2) тип продувочного газа;

3) условия испытаний по температурной программе:

изотермическая выдержка в течение 5 мин перед каждым нагревом при температуре начала измерения  $A = (T_g - 40)$  или  $A = (T_g - 50)$  °C;

нагрев до температуры «начала деградации» D = 275, (275 – 10) или (275 + 10) °C.

На значение степени отверждения покрытия установлено влияние следующих факторов:

1) скорость охлаждения в процессе измерения (при снижении скорости охлаждения с 20 до 10 °С/мин расхождения в значениях степени отверждения для разных типов покрытия составили от 0,9 до 4,2 °С (см. рис. 2));

2) время изотермической выдержки при температуре *B* при 1-м нагреве (при изменении выдержки с 2 до 5 мин расхождения в значениях степени отверждения для разных типов покрытия составили от 1,1 до 8,7 °С);

3) наличие изотермической выдержки при температуре начала измерения  $A = (T_g - 40)$  °C перед 1-м или каждым нагревом.

Оценка влияния методов обработки кривых ДСК на воспроизводимость результатов. Задача любой методики — повторяемость и воспроизводимость результатов испытаний. Если повторяемость достигается путем соблюдения процедуры испытаний, то воспроизводимость зависит как от точности средств измерений, так и процедуры обработки полученных результатов. Метод обработки кривых ДСК применяется для определения значения температуры стеклования, необходимой для определения степени отверждения покрытия.

Для выбора метода обработки кривых ДСК, обеспечивающего наибольшую воспроизводимость результатов, были рассчитаны и проанализированы расхождения между значениями температуры стеклования при параллельных измерениях. Используемые методы обработки и значения предельных расхождений приведены в табл. 2.

Анализ влияния методов обработки кривых ДСК на воспроизводимость результатов. При обработке кривых ДСК было установлено, что метод обработки влияет на значение температуры стеклования и, как следствие, на значение степени отверждения покрытия.

В зависимости от метода определения температуры стеклования (ISO 11357-2, ГОСТ Р 55135, CSA Z245.20) получаются разные значения степени отверждения покрытия.

Наибольшая воспроизводимость результатов между параллельными измерениями наблюдается при определении температуры стеклования методом «равных площадей» (по ISO 11357-2).

Наименьшая воспроизводимость результатов между параллельными измерениями наблюдает-

Таблица 2. Расхождения между температурами стеклования при параллельных измерениях для разных методов обработки кривых ДСК

Table 2. Discrepancies between glass transition temperatures determined using different methods of processing DSC curves

	Расхождения между температурами стеклования при использовании различных методов, °C					
метод оораоотки кривых ДСК	Недоотвержденное покрытие	Отвержденное покрытие	Переотвержденное покрытие			
Метод «середины», 15 °C до и после переходной области	2,7	0,8	0,9			
Метод «середины», 20 °C до и после переходной области	13,1	1,1	1,1			
Метод «середины», 15 до и 20 °С после переходной области	2,5	2,8	0,7			
Метод «середины», 20 до и 15 °C после переходной области	8,3	2,6	1,3			
Метод точки перегиба	2,2	1,8	0,9			
Метод равных площадей	0,7	1,0	0,9			

ся при определении температуры стеклования методом «середины» (CSA Z245.20) с установкой предельной температуры в диапазоне:

20 °C до и после переходной области;

20 до и 15 °C после переходной области.

#### Заключение

По результатам проведенной работы было установлено, что на значение степени отверждения покрытия  $\Delta T_g$  оказывают влияние как аппаратурные факторы, так и температурная программа испытаний. К ним относят: скорости охлаждения и нагрева, которые в процессе одного измерения должны быть одинаковыми; продолжительность изотермической выдержки в точке В при первом нагреве по CSA Z245.20; наличие изотермической выдержки при температуре начала измерения  $A = (T_g - 40)$  °С перед первым или каждым нагревом.

Немаловажное значение имеют и методы определения температуры стеклования  $T_g$  (методы обработки кривых ДСК). Наибольшая сходимость результатов для всех типов покрытий получена при определении  $T_g$  методом «равных площадей» по ISO 11357-2, наименьшая — методом «середины» по CSA Z245.20.

Для решения данной актуальной проблемы, а также обеспечения единства измерений, повторяемости и воспроизводимости результатов испытаний необходимо разработать уточненную методику определения степени отверждения покрытия с учетом влияния проанализированных факторов и провести межлабораторные сличительные испытания.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Карлыханов Н. В., Румянцева А. В. Защитные покрытия трубопроводов: опыт и перспективы использования / XIV международная науч.-практ. конф. «Система управления экологической безопасностью»: сб. тр. — Екатеринбург, 2020. С. 258 – 263.
- Мирсаянова Р. И., Кантемиров И. Ф. Рассмотрение возможности применения заводского эпоксидного покрытия труб для магистральных и промысловых трубопроводов в различных условиях / Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2020. № 5 – 6. С. 46 – 50. DOI: 10.24411/0131-4270-2020-6-46-50
- Абакачева Е. М., Сафронов Е. Ф., Киреев К. А. и др. Исследование защитных антикоррозионных покрытий магистральных трубопроводов бесконтактным методом / Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 4. С. 167 – 172.
- Zargarnezhad H., Asselin E., Wong D., et al. A critical review of the time-dependent performance of polymeric pipeline coatings: focus on hydration of epoxy-based coatings / Polymers. 2021. N 13(9). P. 1517. DOI: 10.3390/polym13091517
- Антюфеева Н. В., Алексашин В. М., Столянков Ю. В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 3. С. 79 – 83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83

- Kochetov A., Minakov V., Menshchikov E., et al. Process optimization of applying heat and wear proof coating to machine elements in complex acoustic field / IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. V. 403. XII International Scientific Conference on Agricultural Machinery Industry. 2019. P. 012091. DOI: 10.1088/1755-1315/403/1/012091
- Гаврилова В. А., Кашанов Н. Ф. Коронный разряд для полимерно-порошковых покрытий / Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 7. С. 117 – 125.
- Hung M., Alfantazi A. On the role of water, temperature, and glass transition in the corrosion protection behavior of epoxy coatings for underground pipelines / Journal of Coatings Technology and Research. 2015. Vol. 12(6). P. 1095 – 1110. DOI: 10.1007/s11998-015-9705-0
- Ijaola A., Farayibi P., Asmatulu E. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review / Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. N 83. P 103544. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103544
- Кузнецова В. А., Деев И. С., Кузнецов Г. В. и др. Влияние наполнителя на усталостную прочность и микроструктуру свободных полимерных пленок покрытий при циклическом растяжении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 35 39.
- Gherlone L., Rossini T., Stula V. Powder coatings and differential scanning calorimetry: the perfect fit / Progress in Organic Chemistry. 1998. N 34. P. 57 – 63. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00039-3
- García-Manrique J., Marí B., Ribes-Greus A., et al. Study of the degree of cure through thermal analysis and Raman spectroscopy in composite-forming processes / Materials. 2019. N 12(23). P. 3991. DOI: 10.3390/ma12233991
- Samimi A., Zarinabadi S. An analysis of polyethylene coating corrosion in oil and gas pipelines / Journal of American Science. 2011. N 7(1). P. 1032 – 1036.
- Achilias Dmitris S., Karabela Maria M., Varkopoulou Eleni A., et al. Cure Kinetics Study of Two Epoxy Systems with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) / Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry. 2012. N 49. P. 630 – 638. DOI: 10.1080/10601325.2012.696995
- Mafi R., Mirabedini S., Attar M., Moradian S. Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) / Progress in Organic Coatings. 2005. Vol. 54. N 3. P. 164 169. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.006
- Шимкин А. А., Сафронов А. М. Контроль качества полимерных связующих и препрегов методом ДСК / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 8. С. 30 – 33.
- Литвинов В. Б., Токсанбаев М. С., Деев И. С. и др. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе / Материаловедение. 2011. № 7. С. 49 – 67.
- Сухарева Л. А., Воронков В. А., Зубов П. И. Исследование механизма формирования надмолекулярных структур в эпоксидных покрытиях / Высокомолекулярные соединения. 1969. Т. (А)XI. С. 407 – 412.
- Weldon D. Failure analysis and degree of cure / Journal of protective coatings & linings. 2005. Vol. 22. P. 48 – 55.
- Осипчик В. С., Олихова Ю. В., Нгуен Л. Х. и др. Определение температуры стеклования эпокси-силоксановой композиции термическими методами анализа / Пластические массы. 2017. № 7 8. С. 34 37. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-7-8-34-37
- Zhou W., Edmondson S., Jeffers T. Effects of application temperature, degree of cure and film thickness on cathodic disbondment of conventional and new generation FBE coating / NACE Corrosion Conference & Expo. NACE International. — San Diego, CA, USA. 2006. P. 06049.

#### REFERENCES

- Karlykhanov N. V., Rumyantseva A. V. Protective coatings for pipelines: experience and prospects for use / XIV Int. Sci.-Pract. Conf. "Environmental Safety Management System": coll. of works. — Yekaterinburg, 2020. P. 258 – 263 [in Russian].
- Mirsayapova R. I., Kantemirov I. F. Consideration of application of using epoxy isolation of pipes for trunk and field pipelines in various conditions / Transp. Khran. Nefteprod. Uglevod. Syr'ya. 2020. N 5 - 6. P. 46 - 50 [in Russian]. DOI: 10.24411/0131-4270-2020-6-46-50
- Abakacheva E. M., Safronov E. F., Kireev K. A., et al. Research of protective corrosion resistant coatings of main pipelines by noncontact inspection method / Bashkir. Khim. Zh. 2009. Vol. 16. N 4. P. 167 – 172 [in Russian].
- Zargarnezhad H., Asselin E., Wong D., et al. A critical review of the time-dependent performance of polymeric pipeline coatings: focus on hydration of epoxy-based coatings / Polymers. 2021. N 13(9). P. 1517. DOI: 10.3390/polym13091517
- Antyufeeva N. V., Aleksashin V. M., Štolyankov Yu. V. Polymer composite curing degree evaluation by thermal analysis test methods / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 3. P. 79 – 83 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83
- Kochetov A., Minakov V., Menshchikov E., et al. Process optimization of applying heat and wear proof coating to machine elements in complex acoustic field / IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. V. 403. XII International Scientific Conference on Agricultural Machinery Industry. 2019. P. 012091. DOI: 10.1088/1755-1315/403/1/012091
- Gavrilova V. A., Kashapov N. F. Corona discharge for polymer powder coatings / Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2010. N 7. P. 117 – 125 [in Russian].
- Hung M., Alfantazi A. On the role of water, temperature, and glass transition in the corrosion protection behavior of epoxy coatings for underground pipelines / Journal of Coatings Technology and Research. 2015. Vol. 12(6). P. 1095 – 1110. DOI: 10.1007/s11998-015-9705-0
- Ijaola A., Farayibi P., Asmatulu E. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review / Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. N 83. P. 103544. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103544
- Kuznetsova V. A., Deev I. S., Kuznetsov G. V., et al. The effect of filler on the fatigue strength coefficient and microstructure of free-filled polymer film coatings under cyclic tension / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 5. P. 35 39 [in Russian].

- Gherlone L., Rossini T., Stula V. Powder coatings and differential scanning calorimetry: the perfect fit / Progress in Organic Chemistry. 1998. N 34. P. 57 – 63. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00039-3
- García-Manrique J., Marí B., Ribes-Greus A., et al. Study of the degree of cure through thermal analysis and Raman spectroscopy in composite-forming processes / Materials. 2019. N 12(23). P. 3991. DOI: 10.3390/ma12233991
- Samimi A., Zarinabadi S. An analysis of polyethylene coating corrosion in oil and gas pipelines / Journal of American Science. 2011. N 7(1). P. 1032 – 1036.
- 14. Achilias Dmitris S., Karabela Maria M., Varkopoulou Eleni A., et al. Cure Kinetics Study of Two Epoxy Systems with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) / Journal of Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry. 2012. N 49. P. 630 – 638. DOI: 10.1080/10601325.2012.696995
- Mafi R., Mirabedini S., Attar M., Moradian S. Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) / Progress in Organic Coatings. 2005. Vol. 54. N 3. P. 164 – 169. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.006
- Shimkin A. A., Safronov A. M. Quality control of polymeric binders and prepregs by DSC method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 8. P. 30 – 33 [in Russian].
- Litvinov V. B., Toksanbaev M. S., Deev I. S., et al. Kinetics of epoxy binders curing and microstructure of polymer matrices in carbon fiber reinforced plastics based on them / Materialovedenie. 2011. N 7. P. 49 – 67 [in Russian].
- Sukhareva L. A., Voronkov V. A., Zubov P. I. Investigation of the supramolecular structures formation mechanism in epoxy coatings / Vysokomol. Soed. 1969. Vol. (A)XI. P. 407 – 412 [in Russian].
- Weldon D. Failure analysis and degree of cure / Journal of protective coatings & linings. 2005. Vol. 22. P. 48 – 55.
- Osipchik V. S., Olikhova Yu. V., Nguen L. H., et al. Evaluation of glass temperature of epoxy-siloxane composition by thermal analysis / Plasticheskie massy. 2017. N 7 – 8. P. 34 – 37 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-7-8-34-37
- Zhou W., Edmondson S., Jeffers T. Effects of application temperature, degree of cure and film thickness on cathodic disbondment of conventional and new generation FBE coating / NACE Corrosion Conference & Expo. NACE International. — San Diego, CA, USA. 2006. P. 06049.

# Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-46-56

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА ТОЛСТОСТЕННОЙ ОБЕЧАЙКИ С УЧЕТОМ ЕГО НЕОДНОРОДНОСТИ

© Александр Георгиевич Казанцев<sup>1\*</sup>, Владимир Николаевич Скоробогатых<sup>1</sup>, Егор Васильевич Погорелов<sup>1</sup>, Владимир Александрович Пиминов<sup>2</sup>, Сергей Юрьевич Королев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НПО «ЦНИИТМАШ», Россия, 115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская, д. 4; \*e-mail: agkazantsev@cniitmash.com

<sup>2</sup> ОКБ ГИДРОПРЕСС, Россия, 142103, Московская обл., г. Подольск, ул. Орджоникидзе, д. 21.

Статья поступила 14 июня 2022 г. Поступила после доработки 22 ноября 2022 г. Принята к публикации 28 декабря 2022 г.

Для основного металла и металла шва типа Cr – Ni – Mo – V (обечайка толщиной 200 мм) приведены оценки референсной температуры T<sub>0</sub>, полученные на основе статистического моделирования методом Монте Карло. Температуру T<sub>0</sub> определяли по стандарту ASTM E1921 с учетом неоднородности материала. При моделировании  $T_0$  объемы выборок составляли 12, 24 и 70 значений вязкости разрушения К<sub>Лс</sub>. С использованием метода Монте Карло выполнен анализ корректности идентификации металла (однородный/неоднородный). Показано, что выборки по 12 образцов не позволяют надежно определить, является металл однородным или неоднородным — в 50 % случаев для основного металла и 37 % случаев для металла шва получены некорректные результаты. При увеличении выборки до 24 образцов некорректные результаты получены в 5 % случаев. Значения T<sub>0</sub> с учетом неоднородности определяли двумя способами — с применением процедуры скрининга и на основе фактического бимодального представления распределения значений вязкости разрушения, параметры которого находили методом максимального правдоподобия. Показано, что оба способа для основного металла и металла шва дают близкие результаты, величина сдвига T<sub>0</sub> в сторону положительных значений при учете неоднородности составляет около 22 °C. На основе полученных оценок T<sub>0</sub> построены нижние огибающие температурных кривых вязкости разрушения (мастер-кривые для вероятности разрушения 5 %).

**Ключевые слова:** референсная температура *T*<sub>0</sub>; вязкость разрушения; мастер кривая; статистическое моделирование; метод Монте Карло.

#### DETERMINATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE FRACTURE TOUGHNESS OF THE METAL OF A THICK-WALLED SHELL TAKING INTO ACCOUNT THE INHOMOGENEITY OF THE MATERIAL

# © Alexander G. Kazantsev<sup>1\*</sup>, Vladimir N. Skorobogatykh<sup>1</sup>, Egor V. Pogorelov<sup>1</sup>, Vladimir A. Piminov<sup>2</sup>, Sergey Yu. Korolev<sup>2</sup>

NPO "TSNIITMASH", 4, Sharikopodshipnikovskaya ul., Moscow, 115088, Russia; \*e-mail: agkazantsev@cniitmash.com
 OKB GIDROPRESS, 21, Ordzhonikidze ul., Podolsk, Moscow obl., 142103, Russia

Received June 14, 2022. Revised November 22, 2022. Accepted December 28, 2022.

The estimates of the reference temperature  $T_0$ , obtained for the base metal and the weld-seam metal of the Cr – Ni – Mo – V type (shell 200 mm thick) on the basis of statistical modeling by the Monte Carlo method are presented.  $T_0$  was determined according to the ASTM E1921 standard taking into account the inhomogeneity of the material. The sample size of the fracture toughness values KJC for  $T_0$  modeling was 12, 24 and 70. The Monte Carlo method was used for analysis of the correctness of metal identification (homogeneous/inhomogeneous). It is shown that sampling of 12 samples do not provide a reliable determination whether the metal is homogeneous or inhomogeneous (incorrect results were obtained in 50% of cases for the weld-seam metal). When the sample size increased to

47

24 samples, the incorrect results were obtained in 5% of cases. The  $T_0$  values with allowance for the material inhomogeneity were determined by two ways: using a screening procedure and proceeding from the actual bimodal representation of the fracture toughness distribution (parameters of the bimodal distribution were determined by the maximum likelihood method). It is shown that both methods give close results for the base and weld-seam metal, the magnitude of the shift towards positive values in the average  $T_0$  values determined with allowance for the inhomogeneity being about 22°C. Using the obtained  $T_0$  estimates, the lower envelopes of the temperature curves of the fracture toughness are constructed (master curves for 5% failure probability).

**Keywords:** reference temperature  $T_0$ ; fracture toughness; master curve; statistical modeling; the Monte Carlo method.

#### Введение

Металл конструкций, особенно крупногабаритных, структурно неоднороден. Неоднородность проявляется на микро- и макроуровнях и является следствием особенностей технологии изготовления заготовок и изделий (литье, поковки, сварка и т.д.) и химической неоднородности. Соответственно, структурно-чувствительные характеристики механических свойств, например, такие как ударная и статическая вязкости разрушения, имеют значительный разброс.

Стандартом ASTM E1921 (Standard test method for determination of reference temperature,  $T_0$ , for ferritic steels in the transition range) предусмотрен учет неоднородности при определении температурной зависимости статической вязкости разрушения в форме мастер-кривой, положение которой на температурной оси определяется величиной референсной температуры  $T_0$ .

Мастер-кривая для вероятности разрушения P = 50 % при толщине образцов 25 мм описывается уравнением

$$K_{Jc} = 30 + 70 \exp[0.019(T - T_0)].$$
(1)

Величину  $K_{Jc}$  — упругопластический эквивалент коэффициента интенсивности напряжений рассчитывают с помощью *J*-интеграла ( $J_c$ ), соответствующего инициации хрупкого разрушения образца:

$$K_{Jc} = \sqrt{\frac{J_c E}{1 - v^2}},$$

где и — коэффициент Пуассона; E — модуль упругости. Из (1) следует, что  $K_{Jc} = 100 \text{ M}\Pi a \cdot \text{m}^{0,5}$ при  $T = T_0$ .

Разброс данных по *K<sub>Jc</sub>* описывается на основании трехпараметрической функции распределения Вейбулла:

$$P_{f} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{K_{Jc} - K_{\min}}{K_{0} - K_{\min}}\right)^{b}\right],$$
 (2)

где  $P_f$  — вероятность того, что вязкость разрушения материала будет не больше, чем  $K_{Jc}$ ;  $K_0$  — параметр масштаба, зависящий от температуры

и толщины образца;  $K_{\min} = 20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$  — минимальное значение вязкости разрушения; параметр b = 4 считается независимым от типа материала, температуры испытаний и толщины образцов.

Формула для пересчета значений  $K_{Jc}$ , полученных на образцах толщиной  $B_Y$ , на  $K_{Jc}$  для образцов толщиной ВХ имеет вид

$$\frac{K_{Jc}^X - K_{\min}}{K_{Jc}^Y - K_{\min}} = \left(\frac{B_Y}{B_X}\right)^{1/b},\tag{3}$$

где  $K_{Jc}^X$ ,  $K_{Jc}^Y$  — значения вязкости разрушения для образцов толщиной  $B_X$  и  $B_Y$ .

Область применения стандарта ASTM E1921 позволяет определять зависимости  $K_{Jc}(T)$  ферритно-перлитных сталей и их сварных соединений с пределом текучести от 275 до 825 МПа.

Перед оценкой  $T_0$  анализируют результаты испытаний на предмет выполнения условия маломасштабной текучести

$$K_{Jc} \leq K_{Jc \lim} = \sqrt{\frac{Eb_0 \sigma_{ys}}{30(1-\upsilon^2)}},$$

где E — модуль упругости;  $b_0 = W - a_0$  (W = 2t, t — толщина образца;  $a_0$  — длина исходной усталостной трещины);  $\upsilon$  — коэффициент Пуассона;  $\sigma_{\rm ys}$  — условный предел текучести.

Кроме того, по изломам образцов определяют вязкий подрост трещины, который не должен превышать величину

$$\Delta a_{\max} \le 0,05(W-a_0)$$

или 1 мм. Если указанные условия не выполняются, проводят цензурирование — снижение значений  $K_{Jc}$  до  $K_{Jclim}$  при данной температуре или максимальных установленных значений (при  $\Delta a < \Delta a_{max}$ ), при которых эти условия соблюдаются.

Привлекательность использования мастеркривой связана с возможностью пересчета результатов испытаний образцов небольших размеров на данные для большей толщины, а также



**Рис. 1.** Температурные зависимости вязкости разрушения (мастер-кривые) для основного металла ( $T_0 = -130$  °C) (a) и металла шва ( $T_0 = -69$  °C) (b): 1 — медианные кривые, соответствующие вероятности 50 %; 2 и 3 — кривые, соответствующие вероятностям 5 и 95 %; 4 и 5 — кривые для P = 5 %, полученные с учетом скрининга для выборок объемом соответственно 70 и 24 образца

**Fig. 1.** Temperature dependence of the fracture toughness (master curve): a — for the base metal ( $T_0 = -130^{\circ}$ C) and b — for the weld-seam metal ( $T_0 = -69^{\circ}$ C): 1 — median curves corresponding to 50 % probability; 2 and 3 — curves corresponding to 5 and 95 % probability; 4 and 5 — curves for P = 5%, obtained taking into account screening for a sample size of 70 and 24 samples, respectively

построения кривых для различных вероятностей разрушения [1 – 7].

При определении референсной температуры  $T_0$  требуется в соответствии со стандартом ASTM E1921 оценить неоднородность металла. Надежная идентификация материала как однородного или неоднородного возможна при объеме выборки не менее 20 образцов.

При невыполнении критерия однородности допускается определение температуры  $T_0$  с использованием нескольких подходов: скрининга (SINTAP [1, 3, 4]) или на основе уточненной оценки типа распределения значений  $K_{Jc}$  (бимодальное и мультимодальное). Учет неоднородности приводит к сдвигу  $T_0$  в сторону положительных значений и, соответственно, к снижению расчетных запасов прочности.

В данной работе для основного металла и металла шва типа Cr - Ni - Mo - V (обечайка толщиной 200 мм) приведены полученные на основе статистического моделирования методом Монте Карло оценки  $T_0$  без учета и с учетом неоднородности на выборках различного размера (12, 24 и 70 значений  $K_{Jc}$ ). Они позволяют консервативно оценить сдвиги  $T_0$  и положение нижних огибающих температурных кривых вязкости. Образцы для испытаний вырезали из центральной 1/3 по толщине части обечайки.

#### Методика численных экспериментов

Исходные массивы данных для расчетов результаты испытаний при фиксированных температурах по 70 компактных образцов СТ-0.5Т из основного металла (ОМ) и металла шва (МШ). Эти результаты пересчитаны для толщины образца СТ-1Т, равной 25 мм, что позволило использовать однотемпературный подход при моделировании процедуры определения T<sub>0</sub> (рис. 1).

При проведении статистического моделирования использовали одну из разновидностей метода Монте Карло — бутстреп, который не требует параметрического представления исходных данных в виде функций распределения.

В соответствии с данным методом из набора экспериментальных значений вязкости разрушения  $K_{Jc}$  многократно, с помощью соответствующих генераторов случайных чисел, извлекаются повторные возвращаемые выборки заданного объема (использовали среду Mathcad). Процедура повторяется достаточно большое число раз для того, чтобы установить характеристики рассеяния моделируемой величины.

В случае скрининга на первом шаге величину  $T_0$  определяли по стандартной процедуре из следующего соотношения (при однотемпературном подходе):

$$T_{0(step1)} = T_{\rm H} - \frac{1}{0.019} \ln \frac{K_{Jcm} - 30}{70},$$

где  $T_{\rm H}$  — температура испытания;  $K_{Jcm} = 20 + 0,91(K_0 - 20)$  — медианное значение  $K_{Jc}$ . Параметр масштаба

$$K_0 = \left[\frac{1}{r}\sum_{i=1}^n (K_{Jci} - 20)^4\right]^{1/4},$$

где *r* — число нецензурированных значений *K*<sub>Jci</sub>; *n* — общее число образцов в выборке.



Рис. 2. Изменения значений  $K_{Jc}(a)$  и  $T_{0(stepi)}(b)$  от числа итераций при проведении скрининга (основной металл) Fig. 2. Changes in the values of  $K_{Jc}(a)$  and  $T_{0(stepi)}(b)$  depending on the number of iterations during screening (base metal)

Затем оценивают значения *K<sub>CENSi</sub>*, соответствующие медианной кривой:

$$K_{CENSi} = 30 + 70 \exp[0.019(T_{\rm H} - T_{0(step1)})].$$
(4)

Экспериментальные значения  $K_{Jci}$  сравнивали с  $K_{CENSi}$ . Если  $K_{Jci} \ge K_{CENSi}$ , то принимается  $K_{Jci} = K_{CENSi}$ . По откорректированному таким образом массиву  $K_{Jci}$  определяли референсную температуру на втором шаге —  $T_{0(step2)}$ .

Если  $T_{0(step2)} - T_{0(step1)} \ge 0,5$  °С, находили новые значения  $K_{CENSi}$  с заменой в (4)  $T_{0(step1)}$  на  $T_{0(step2)}$  и вычисляли величину референсной температуры на третьем шаге, и т.д. Выполнение условия  $T_{0(stepi)} - T_{0(stepi-1)} < 0,5$  °С обеспечивается после нескольких итераций (обычно не более 10).

Материал считается однородным при

$$T_{0scr} - T_{0(step1)} \le 1,44\sqrt{\frac{\beta^2}{r}},$$
 (5)

где в качестве  $T_{0scr}$  принимается максимальная величина температуры  $T_{0(step i)}$ ; r — число нецензурированных значений  $K_{Jci}$  в рассматриваемой выборке;  $\beta$  — коэффициент, зависящий от уровня значений *K<sub>Jc</sub>* (находится в пределах 18–20). Параметры *г* и β рассчитываются для первого шага.

Если критерий (5) выполняется, то  $T_0 = T_{0(step1)}$ , а если не выполняется, то в качестве референсной температуры  $T_0$  принимают  $T_{0ser}$  (для выборок объемом n > 10).

В качестве примера на рис. 2 показано изменение значений  $K_{Jc}$  и  $T_{0(stepi)}$  при проведении скрининга, иллюстрирующее скорость сходимости процесса от числа итераций для основного металла (размер выборки n = 70 значений  $K_{Jc}$ ).

При проведении скрининга процедура определения  $T_0$  и  $T_{0scr}$  повторялась примерно 100 раз.

#### Обсуждение результатов

Результаты расчета значений референсной температуры без учета ( $T_0$ ) и с учетом ( $T_{0scr}$ ) неоднородности, а также соответствующих среднеквадратических отклонений, полученные при моделировании, приведены в табл. 1. Здесь же указаны значения сдвигов референсной температуры вследствие неоднородности ( $\Delta T_0 = \overline{T}_{0scr} - \overline{T}_0$ ), а также температура  $T_{0scr}^{(0,95)}$ , соответствующая консервативной оценке  $T_{0scr}$  (с 95%-й надеж-

**Таблица 1.** Расчетные значения референсной температуры без учета и с учетом неоднородности **Table 1.** Calculated values of the reference temperature  $T_0$  with and without taking into account the inhomogeneity of the material

Материал	n (число образцов в выборке)	$\overline{T}_0, {}^{\rm o}{\rm C}$	$\sigma_{T_0}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$\overline{T}_{0scr}\ ^{\circ}\mathrm{C}$	$\sigma_{T_{0ser}}$ , °C	$\Delta \overline{T}_0, ^\circ \mathrm{C}$	$T_{0scr}^{(0,95)}, ^{\circ}\mathrm{C}$
OM	70	-130	—	-107		23	-107
	24	-129	6,9	-107	8,6	22	-92
	12	-128	8,2	-116	16,5	—	—
МШ	70	-69	_	-43		26	-43
	24	-68	7,6	-46	9,4	22	-30
	12	-67	8,9	-51	12,9	—	-



**Рис. 3.** Соотношение между  $T_0$  и  $T_{scr}$  полученное на основе статистического моделирования для основного металла (*a*) и металла шва (*б*): 1 - n = 24; 2 - n = 12

Fig. 3. The ratio between  $T_0$  and  $T_{scr}$  obtained on the basis of statistical modeling for the base metal (a) and weld-seam metal (b): 1 - n = 24; 2 - n = 12

ностью), учитывающая неоднородность металла и рассеяние результатов. Видно, что средние значения  $\overline{T}_0$  и  $\overline{T}_{0scr}$  слабо зависят от размера выборок. При n = 24 для основного металла среднее значение референсной температуры  $\overline{T}_0 = -129$  °C, после скрининга среднее значение  $\overline{T}_{0scr} = -107$  °C; для металла шва  $\overline{T}_0 = -68$  °C и  $\overline{T}_{0scr} = -46$  °C соответственно. В обоих случаях сдвиг средних значений составляет 22 °C.

С уменьшением объема выборок увеличивается разброс (среднеквадратическое отклонение)  $T_0$  и  $T_{0scr}$ . При одинаковых объемах выборок рассеяние значений референсной температуры  $T_{0scr}$ несколько выше, чем  $T_0$ .

При применении процедуры скрининга ко всему массиву основного металла и металла шва критерий однородности (5) не выполняется (металл неоднороден). С уменьшением числа образцов в выборке вероятность выполнения критерия (5), т.е. в данном случае — некорректной оценки однородности, увеличивается.

При n = 12 в 50 % случаев определения  $T_0$ для основного металла и в 37 % случаев для металла шва материал был идентифицирован как однородный. При испытании по 24 образца каждого материала критерий однородности выполнялся для 5 % выборок металла шва и 4 % выборок основного металла. Этот результат согласуется с рекомендациями ASTM E1921 – для надежной оценки однородности объем выборки должен содержать не менее 20 значений  $K_{Jc}$ .

Проверка корректности применения скрининга для оценки однородности была проведена также для гипотетического однородного материала, распределение характеристик вязкости разрушения которого соответствует трехпараметрическому распределению Вейбулла (2) при b = 4,  $K_0 = 90$  МПа ·  $M^{0.5}$ . Рассматривали выборки объемом 6, 12 и 24 значения  $K_{Jc}$ , для которых определяли значения  $T_0$  и  $T_{0scr}$ . При многократном (более 100 раз) повторении процедуры скрининга для выборок объемом n = 6 в 5% случаев было установлено, что материал неоднороден, что является некорректным результатом. Для выборок объемом 12 и 24 значения  $K_{Jc}$  вероятность невыполнения условия однородности материала (5) составила менее 1%. Как и для неоднородного металла, надежность корректной идентификации материала повышается с увеличением объема выборки.

Обобщенные данные, характеризующие рассеяние  $T_0$  и  $T_{0scr}$  для основного металла и металла шва (при размерах выборок n = 12 и n = 24), показаны на рис. 3. При n = 24 (точки 1) массивы  $T_0$  и  $T_{0scr}$  для ОМ и МШ группируются около средних значений. При n = 12 (точки 2) происходит разделение массивов на две части. Точки, полученные на выборках, для которых выполнялось условие однородности (5), располагаются вдоль линий  $T_0 = T_{0scr}$ . Хаотичное расположение точек, причем примерно в той же области разброса, что и для выборок объемом n = 24, говорит о том, что металл неоднороден.

Следует отметить, что для неоднородного металла корреляция значений  $T_0$  и  $T_{0scr}$  слабая [8], что не позволяет оценивать  $T_{0scr}$  по величине  $T_0$ . При n = 24 коэффициент корреляции  $K_{cor}$  для металла шва составляет 0,49, для основного металла — 0,54.

На основе результатов расчетов для основного металла и металла шва при объеме выборок n = 24 построены кривые эмпирического распределения  $T_0$  и  $T_{0scr}$  (рис. 4) и определены с 95 %-ной надежностью консервативные значения  $T_{0scr}^{(0,95)}$ , учитывающие неоднородность металла и рассеяние результатов. Для основного металла  $T_{0scr}^{(0,95)}$  равно –92 °C, для металла шва — –30 °C.

По установленным значениям референсной температуры  $T_{0scr}^{(0,95)}$  построены нижние 5 %-ные огибающие мастер-кривой с учетом неоднородности (см. рис. 1, кривые 5) для основного металла



Рис. 4. Интегральная функция распределения  $T_0(1)$  и  $T_{0scr}(2)$  для основного металла (*a*) и металла шва (б) при n = 24Fig. 4. Integral distribution function of  $T_0(1)$  and  $T_{0scr}(2)$  for base metal (*a*) and weld-seam metal (*b*), n = 24



**Рис. 5.** Интегральные функции распределения Вейбулла (2) (пунктир) и бимодального распределения (8) (сплошная линия): a — основной металл ( $K_0 = 194$  МПа · м<sup>0,5</sup>);  $\overline{b}$  — металл шва ( $K_0 = 122$  МПа · м<sup>0,5</sup>); точки — экспериментальные данные

**Fig. 5.** Integral functions of the Weibull distribution (2) (dotted line) and the bimodal distribution (8) (solid line): a — the base metal ( $K_0 = 194$  MPa · m<sup>0.5</sup>); b — the weld-seam metal ( $K_0 = 122$  MPa · m<sup>0.5</sup>); points indicate the experimental data

и металла шва для выборок объемом n = 24. Там же для сравнения приведены 5 %-ные огибающие для n = 70 (кривые 4) для основного металла (референсная температура  $\overline{T}_{0scr} = -107$  °C) и металла шва ( $\overline{T}_{0scr} = -43$  °C). Возможное снижение консервативности (сдвига  $T_0$ ) за счет увеличения объема выборки до n = 70 составляет около 15 °C для основного металла и 13 °C — для металла шва.

Характерной особенностью исходных массивов  $K_{Jc}$  (см. рис. 1) является то, что за нижнюю 5 %-ную границу рассеяния мастер-кривой (кривые 3, без учета неоднородности) для металла шва попадает 24 % экспериментальных точек, для основного металла — 30 %, т.е. рассеяние результатов выше, чем это следует из распределения Вейбулла.

Фактическое эмпирическое распределение значений  $K_{Jc}$ , представленное на рис. 5 (нецензурированные данные), отличается от трехпараметрического распределения Вейбулла (2), которое лежит в основе концепции мастер-кривой. Несоответствие экспериментальных данных распределению Вейбулла (2) отмечалось также в работах [9 – 12].

Гистограммы относительных частот W вязкости разрушения  $K_{Jc}$  для основного металла и металла шва показаны на рис. 6. Видно, что результаты испытаний группируются около двух центров — с более низким и высоким уровнями  $K_{Jc}$  и могут быть представлены кривыми бимодального распределения.

Необходимо отметить, что бимодальность распределения характеристик механических



**Рис. 6.** Гистограммы относительных частот *W* и кривые плотности вероятности *p* значений *K*<sub>Jc</sub> для основного металла (*a*) и металла шва (*б*); 1 — распределение Вейбулла (2); 2 — бимодальное распределение (6)

**Fig. 6.** Histograms of the relative frequencies W and probability density curves p of  $K_{Jc}$  values for the base metal (a) and weld-seam metal (b); curve 1 — Weibull distribution (2); 2 — bimodal distribution (6)

свойств в области температур хрупковязкого перехода является проявлением достаточно общей закономерности и наблюдается не только для статической вязкости разрушения, но и других характеристик, например, ударной вязкости [13, 14] и относительного удлинения [15].

Причиной этого является структурная неоднородность металла и возможность перехода в хрупкое состояние разных структур при различных температурах. В областях температур верхнего и нижнего шельфов бимодальные распределения вырождаются в одномодальные.

При достаточном числе испытанных образцов (n > 20) стандарт ASTM E1921 позволяет более точно установить тип распределения значений  $K_{Jc}$ . Если экспериментальные данные являются суммой двух совокупностей с различными средними значениями и характеристиками рассеяния, интегральное бимодальное распределение вязкости разрушения  $K_{Jc}$  может быть представлено в виде

$$P = 1 - p_{a} \exp\left[-\left(\frac{K_{Jc} - 20}{K_{A} - 20}\right)^{4}\right] - (1 - p_{a}) \exp\left[-\left(\frac{K_{Jc} - 20}{K_{B} - 20}\right)^{4}\right],$$
(6)

где  $K_A$ ,  $K_B$  — параметры масштаба;  $p_a$  — параметр перераспределения вероятностей по модам A и B (находится в интервале от 0 до 1).

Параметры масштаба находят из соотношений

$$K_A = 31 + 177 \exp 0,019(T - T_a);$$
  

$$K_B = 31 + 177 \exp 0,019(T - T_b),$$
(7)

где  $T_a$  и  $T_b$   $(T_b \leq T_a)$  — референсные температуры, соответствующие моде A и моде B.

Для определения параметров бимодального распределения использовали метод максимального правдоподобия (ММП), который был интегрирован в процедуру статистического моделирования определения  $T_0$  методом Монте Карло.

В качестве «наиболее правдоподобного» значения параметров бимодального распределения принимали значения, максимизирующие вероятность получить в n опытах выборку  $X = X(K_{Jc1}, ..., K_{Jc}n).$ 

Функция, определяющая вероятность наступления совместного события — извлечения выборки  $X = X(K_{Jc1}, ..., K_{Jc}n)$ ,

$$\begin{split} f(X,p_a,K_A,K_B) = & f_1(K_{Jc1}) f_2(K_{Jc2}), \dots, F_n(K_{Jcn}) = \\ = & \prod_{i=1}^n f_i(K_{Jci}) \end{split}$$

является функцией правдоподобия. Плотность распределения  $f(X, p_a, K_A, K_B)$  определяется дифференцированием формулы (6).

Вместо функции правдоподобия использовали логарифмическую функцию правдоподобия, которая позволяет от произведения перейти к сумме логарифмов (что упрощает вычисления). В силу монотонности максимумы функции правдоподобия и логарифмической функции правдоподобия совпадают.

Логарифмическая функция правдоподобия [1]

$$\ln L = \sum_{i=1}^{n} [\delta_i \ln f_i + (1 - \delta_i) \ln S_i], \quad (8)$$

где  $\delta_i$  — символ Кронекера ( $\delta_i = 1$  для нецензурированных и  $\delta_i = 0$  для цензурированных данных);

$$f_i = 4p_a \frac{(K_{Jci} - 20)^3}{(K_A - 20)^4} \exp\left[-\left(\frac{K_{Jci} - 20}{K_A - 20}\right)^4\right] +$$



**Рис. 7.** Рассеяние параметров  $p_a$  и *NH* в зависимости от номера испытания при n = 24: a, b — основной металл; b, c — металл шва

Fig. 7. Scattering of  $p_a$  and NH parameters depending on the test number at n = 24: a, b — base metal; c, d — weld-seam metal

$$+(1-p_a)rac{(K_{Jci}-20)^3}{(K_A-20)^4}\exp\left[-\left(rac{K_{Jci}-20}{K_B-20}
ight)^4
ight]-$$

плотность вероятности разрушения при значениях вязкости разрушения, меньших или равных  $K_{Jci}$ ;

$$\begin{split} S_i &= p_a \, \exp\!\!\left[-\!\left(\frac{K_{Jci}-20}{K_A-20}\right)^4\right] + \\ &+ (1-p_a) \exp\!\!\left[-\!\left(\frac{K_{Jci}-20}{K_B-20}\right)^4\right] - \end{split}$$

вероятность неразрушения.

Значения параметров  $p_a$ ,  $K_A$ ,  $K_B$ , соответствующие экстремуму функции  $\ln L(X, p_a, K_A, K_B)$ , определяются из решения системы уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial (\ln L)}{\partial p_a} = 0; \ \frac{\partial (\ln L)}{\partial K_A} = 0; \ \frac{\partial (\ln L)}{\partial K_B} = 0. \tag{9}$$

Представленные на рис. 5 и 6 интегральные кривые и кривые плотности вероятности бимодального распределения получены с использованием метода максимального правдоподобия для всего массива данных для ОМ и МШ (n = 70). Видно, что экспериментальные данные существенно лучше описываются бимодальным распределением, чем распределением Вейбулла.

Средние значения  $\overline{p}_a$ ,  $K_A$ ,  $K_B$ , полученные при статистическом моделировании для основного металла и металла шва (на выборках из 70 и 24 значений  $K_{Jc}$ ), представлены в табл. 2. Здесь приведены также значения референсных температур  $\overline{T}_a$  и  $\overline{T}_b$  для мод A и B, рассчитанные по формуле (7). Характер рассеяния параметра  $\overline{p}_a$  при многократном повторении статистических испытаний (на выборках объемом n = 24) в зависимости от номера испытания  $N_i$  показан на рис. 7, a. Для 6 % выборок наиболее правдоподобными оказались одномодальные распределения ( $\overline{p}_a = 1$ ).

Стандартные отклонения параметров соотношения (6) в соответствии с ASTM E1921 определяются формулами

$$\sigma_{T_a} = \frac{22}{\sqrt{np_a - 2}}, \ \sigma_{T_b} = \frac{16}{\sqrt{r - np_a - 2}},$$
$$\sigma_{p_a} = \frac{0.35}{\sqrt{np_a - 2}}.$$
(10)

Приведенные в табл. 2 значения стандартных отклонений для выборок n = 70 рассчитаны с использованием данных соотношений, для выборок объемом n = 24 получены из результатов статистического моделирования.

В стандарте ASTM E1921 предусмотрена оценка однородности материала при бимодальном распределении на основе критерия

$$NH = \frac{|T_a - T_b|}{\sqrt{\sigma_{T_a}^2 + \sigma_{T_b}^2 + 16}} < NH_{\rm kp}, \qquad (11)$$

где <br/>  $\sigma_{T_a}$ и  $\sigma_{T_b}$  — среднеквадратические отклонения температур<br/>  $T_a$  и  $T_b.$ 

При  $NH \leq NH_{\rm kp}$  материал считается однородным. Критериальный уровень  $NH_{\rm kp}$  зависит от



**Рис. 8.** Интегральные функции распределения  $T_0$  для основного металла (*a*) и металла шва (*б*) без учета (1) и с учетом (2 – 4) неоднородности при n = 24: 2 — при определении  $T_0$  с использованием скрининга; 3 — по кривым бимодального распределения; 4 — при определении  $T_0$  по референсной температуре для нижней моды

**Fig. 8.** Integral distribution functions  $(T_0)$  for the base metal (a) and weld-seam metal (b) without taking into account (1) and taking into account the inhomogeneity (2 - 4) at n = 24: 2 — when determining  $T_0$  by screening; 3 — by bimodal distribution curves; 4 — when determining  $T_0$  by the reference temperature for the lower mode

числа образцов в выборке — при n = 70 он составляет 3,8, при n = 24 - 2,5.

Для металла шва все полученные при статистическом моделировании (n = 24) значения NH оказались выше критериального (металл неоднороден). Для основного металла критерий (9) выполнялся для 5 % выборок. Средние значения  $\overline{NH}$  приведены в табл. 2. Характер рассеяния NH показан на рис. 7, 6, 2.

В соответствии со стандартом ASTM E1921 для неоднородного материала, вязкость разрушения которого описывается бимодальным распределением, величина  $T_0$  может быть определена через значение  $K_{Jc}$  0,05, соответствующее нижней границе рассеяния (вероятности разрушения P = 0,05), по соответствующим кривым интегрального распределения вязкости разрушения (6). Полученные таким образом распределения  $T_0$  (при объеме выборок n = 24) для основного металла и металла шва приведены на рис. 8 (кривые 3) в сопоставлении с распределениями, полученными без учета неоднородности (кривые *1*) и с учетом на основе скрининга (кривые *2*).

Видно, что средние значения  $\overline{T}_{06M}$ , установленные с учетом бимодальности (кривые 3), примерно на 10 °C выше, чем полученные скринингом. В области верхней границы рассеяния, определяющей положение нижних огибающих температурных кривых вязкости разрушения, расхождение снижается и значения референсной температуры приближается к величинам, полученным при скрининге.

Надежность определения параметров распределения неоднородного материала зависит от объема выборки n, разности температур  $T_a - T_b$  и величины параметра  $p_a$ . В случае недостаточно надежных оценок, что отвечает условиям  $T_a - T_b \leq 30$  °C и  $p_a \leq 0,2$  или  $p_a \geq 0,8$ , а также  $NH \leq NH_{\rm kp}$ , в качестве консервативного значения референсной температуры в соответствии с ASTM 1921 может быть принята величина  $T_0 = T_a$ , соответствующая моде с более низким уровнем вязкости разрушения.

**Таблица 2.** Параметры бимодального распределения **Table 2.** Parameters of the bimodal distribution

Мате- риал	n	$\overline{K}_{A},$ M $\Pi$ a $\cdot$ m <sup>0,5</sup>	$\overline{K}_B,$ MIIa · $M^{0,5}$	$\overline{p}_a$	$\sigma_{p_a}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$\overline{T}_a, {}^{\rm o}\!{\rm C}$	$\sigma_{T_a}, {}^\circ \! \mathrm{C}$	$\overline{T}_{\!\!b}, {}^\circ\!\mathrm{C}$	$\sigma_{T_b}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$\overline{NH}$	$\overline{T}_{\rm 06m}, {\rm ^{o}C}$	$\sigma_{T_{0 \mathrm{fm}}}, ^{\circ}\mathrm{C}$	$T_{0scr}^{(0,95)}, ^{\circ}\mathrm{C}$
OM	70	104	225	0,5	_	-87	3,8	-139	3,8	7,7	-98	—	
OM	24	106	250	0,5	0,14	-89	9,6	-141	16,2	4,8	-100	7,4	-88
ΜШ	70	74,8	145	0,57	—	-30	3,6	-80	2,6	$^{8,4}$	-40	-	
ΜШ	24	74,2	145	0,6	0,15	-31	8,2	-81	6,9	5,5	-40	6,8	-30

Использование такого подход в нашем случае приводит к смещению исходных кривых интегрального распределения  $T_0$  (без учета неоднородности) для основного металла и металла шва в область положительных значений примерно на 40 °C (см. рис. 8,  $\delta$ , кривые 4).

В заключение необходимо отметить, что значительный сдвиг  $T_0$  при учете неоднородности материала может быть связан с относительно небольшими размерами испытанных образцов типа СТ-0.5Т, имеющих толщину 12,5 мм.

Вершина трещины в образцах малого сечения может находиться в зоне как с пониженными свойствами (с высокой локальной концентрацией хрупких включений), так и с низкой концентрацией включений. В связи с этим при испытании малоразмерных образцов разброс определяемых характеристик окажется выше, а минимальные значения ниже, чем при испытании образцов большого сечения, поскольку в последних влияние локальных хрупких включений в определенной степени уравновешивается окружающим эти включения вязким металлом. Целесообразна экспериментальная проверка данного предположения на образцах большой толщины.

#### выводы

1. Получены представительные массивы данных по вязкости разрушения  $(K_{Jc})$  для основного металла и металла шва обечайки толщиной 200 мм из стали типа Cr - Ni - Mo - V (испытано по 70 компактных образцов). Показано, что при оценке референсной температуры  $T_0$  по стандарту ASTM E1921 вследствие высокого рассеяния результатов испытаний необходимо учитывать структурную неоднородность основного металла и металла шва.

2. С использованием метода Монте Карло выполнен анализ корректности идентификации металла (однородный/неоднородный) и получены оценки  $T_0$  в зависимости от объема выборки (12, 24 и 70 образцов). Показано, что выборки по 12 образцов не позволяют надежно определить, является металл однородным или неоднородным (в 50 % случаев для основного металла и 37 % случаев для металла шва получены некорректные результаты). При увеличении объема выборки до 24 образцов некорректные результаты получены в 5 % случаев.

3. Для учета неоднородности использовали процедуру скрининга для выборок объемом 24 образца. Величина смещения средних  $\overline{T}_0$  в сторону положительных значений для основного металла и металла шва составила 22 °С. Значение  $T_0$ , соответствующее нижней огибающей мастеркривой (для вероятности разрушения P = 5%),

для основного металла составило –92 °C, для металла шва — –30 °C.

4. При использовании для учета неоднородности бимодального представления данных по вязкости разрушения (на выборках объемом 24 образца) референсная температура  $T_0$ , соответствующая нижней огибающей мастер-кривой (для вероятности разрушения P = 5%), для основного металла оказалась равной -86 °C, для металла шва — -30 °C, т.е. близкой к результатам, полученным при использовании скрининга.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Pisarski H. G., Wallin K. The SINTAP fracture estimation procedure / Eng. Fract. Mech. 2000. Vol. 67. P. 613 – 624.
- 2. Wallin K., Laukkanen P., Planman T. Master Curve analysis of inhomogeneous ferritic steels / Eng. Fract. Mech. 2004. Vol. 71. P. 2329 – 2346.
- 3. Wallin K. Inhomogeneity screening criterion for the ASTM E1921  $T_0$  estimate based on SINTAP lower-tail methodology / J. Test. Eval. 2012. Vol. 40. P. 867 874.
- Viehrig H. W., Scibetta M., Wallin K. Application of advanced master curve approaches on WWER-440 reactor pressure vessel steels / Int. J. Pressure Vess. Piping. 2006. Vol. 83. P. 584 592.
- Zhu X. K., Joyce J. A. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization / Eng. Fract. Mech. 2012. Vol. 85. P. 1 – 45.
   DOL 10.1016/j.com/commonl. 2018.09.001
  - DOI: 10.1016/j.engfracmech.2012.02.001
- Gao X., Dodds R. H. Constraint effects on the ductile-to-brittle transition temperature of ferritic steels: a Weibull stress model / Int. J. Fract. 2000. Vol. 102. P. 43 – 69.
- Анискович Е. В., Лепихин А. М., Москвичев В. В. Оценка статической трещиностойкости тонкостенных сосудов, работающих под давлением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 9. С. 55 – 63. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-55-63
- Орлов А. И. Ошибки при использовании коэффициентов корреляции и детерминации / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 3. С. 68 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-68-72
- Wasiluk B., Petti J., Dodds R. H. Temperature dependence of Weibull stress parameters: studies using the Euro-material / Eng. Fract. Mech. 2006. Vol. 73. P. 1046 – 1069.
- Joyce J. A., Tregoning R. Evaluation of a method to characterize material inhomogeneity in ferritic steels within the ductile-to-brittle transition regime / Eng. Fract. Mech. 2011. Vol. 78. P. 2870 – 2884.
- Ipifia J. P., Berejnoy C. Analysis of specimen size conversion in ductile to brittle region of ferritic steels / Draft. 21<sup>st</sup> European Conference on Fracture, ECF21, Catania, Italy. 2016. P. 769 – 776.
- Seal C. K., Sherry A. N. Weibull distribution of brittle failure in the transition region / Draft. 21<sup>st</sup> European Conference on Fracture, ECF21, Catania, Italy. 2016. P. 1668 – 1675.
- Казанцев А. Г., Силаев А. А., Королев С. Ю. О связи критической температуры хрупкости и референсной температуры, определяемой по стандарту ASTM E1921 / Тяжелое машиностроение. 2021. № 11 – 12. С. 2 – 8.
- 14. Казанцев А. Г., Маркочев В. М., Сугирбеков Б. А. Статистическая оценка определения критической температуры хрупкости металла корпуса реактора ВВЭР-1000 по данным испытаний на ударный изгиб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 47 – 54.
- Шевандин Е. И., Разов И. А. Хладноломкость и предельная пластичность металлов в судостроении. — Л.: Судостроение, 1965. — 365 с.

#### REFERENCES

- Pisarski H. G., Wallin K. The SINTAP fracture estimation procedure / Eng. Fract. Mech. 2000. Vol. 67. P. 613 – 624.
- Wallin K., Laukkanen P., Planman T. Master Curve analysis of inhomogeneous ferritic steels / Eng. Fract. Mech. 2004. Vol. 71. P. 2329 – 2346.
- 3. Wallin K. Inhomogeneity screening criterion for the ASTM E1921  $T_0$  estimate based on SINTAP lower-tail methodology / J. Test. Eval. 2012. Vol. 40. P. 867 874.
- Viehrig H. W., Scibetta M., Wallin K. Application of advanced master curve approaches on WWER-440 reactor pressure vessel steels / Int. J. Pressure Vess. Piping. 2006. Vol. 83. P. 584 – 592.
- Zhu X. K., Joyce J. A. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization / Eng. Fract. Mech. 2012. Vol. 85. P. 1 – 45.

DOI: 10.1016/j.engfracmech.2012.02.001

- Gao X., Dodds R. H. Constraint effects on the ductile-to-brittle transition temperature of ferritic steels: a Weibull stress model / Int. J. Fract. 2000. Vol. 102. P. 43 – 69.
- Aniskovich E. V., Lepihin A. M., Moskvichev V. V. Evaluation of the static cracking resistance of thin-walled pressure vessels / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 9. P 55 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-55-63
- Orlov A. I. Errors in the use of correlation and determination coefficients / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 3. P. 68 – 72 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-68-72

- Wasiluk B., Petti J., Dodds R. H. Temperature dependence of Weibull stress parameters: studies using the Euro-material / Eng. Fract. Mech. 2006. Vol. 73. P. 1046 – 1069.
- Joyce J. A., Tregoning R. Evaluation of a method to characterize material inhomogeneity in ferritic steels within the ductile-to-brittle transition regime / Eng. Fract. Mech. 2011. Vol. 78. P. 2870 – 2884.
- Ipifia J. P., Berejnoy C. Analysis of specimen size conversion in ductile to brittle region of ferritic steels / Draft. 21<sup>st</sup> European Conference on Fracture, ECF21, Catania, Italy. 2016. P. 769 – 776.
- Seal C. K., Sherry A. N. Weibull distribution of brittle failure in the transition region / Draft. 21<sup>st</sup> European Conference on Fracture, ECF21, Catania, Italy. 2016. P. 1668 – 1675.
- Kazantsev A. G., Silaev A. A., Korolev S. Yu. On the relationship between the critical temperature of brittleness and the reference temperature determined according to the ASTM E1921 standard / Tyazh. Mashinostr. 2021. N 11 12. P 2 8 [in Russian].
- Kazantsev A. G., Markochev V. M., Sugirbekov B. A. Statistical Simulation in Determination of the Critical Temperature of Metal Brittleness of the VVER-1000 Reactor Shell from Data of Bending Impact Test / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N. 3. P. 47 – 54 [in Russian].
- Shevandin E. I., Rozov I. A. Cold fracture and ultimate plasticity of metals in shipbuilding. — Leningrad: Sudostroenie, 1965. — 365 p. [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-57-69

## УТОЧНЕННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ МОДУЛЯ МЕЖСЛОЙНОГО СДВИГА ПО ПОПРАВКЕ К ПРОГИБУ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

#### © Александр Николаевич Полилов, Данила Денисович Власов, Николай Алексеевич Татусь\*

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4; \*e-mail: nikalet@mail.ru

> Статья поступила 25 мая 2022 г. Поступила после доработки 29 июля 2022 г. Принята к публикации 30 августа 2022 г.

В полимерных волокнистых композитах сдвиговые и межслойные характеристики, в отличие от металлов, играют определяющую роль в процессах деформирования и разрушения. В связи с этим разрабатывались специальные методы определения межслойной прочности при изгибе короткой балки и модуля межслойного сдвига — по поправке к прогибу. В то же время принятые гипотезы о распределении касательных напряжений, например по формуле Журавского, являются простейшими и не позволяют с высокой точностью определить поправку и рассчитать модуль сдвига. Потенциально использование вместо простейшего параболического распределения решения Сен-Венана – Лехницкого для ортотропной балки позволяет учесть все касательные напряжения, возникающие в балке, а также их распределение по ее высоте и ширине, что должно повысить точность определения поправки к прогибу, а следовательно, и модуля межслойного сдвига. Поскольку строгое решение представлено в рядах гиперболических функций, практическое использование его сильно затруднено. Для решения этой проблемы в данной работе представлена точная аппроксимация строго решения более простыми квадратичными зависимостями, которая позволяет рассчитать поправку к прогибу и с высокой точностью определить модуль сдвига. С помощью предложенной аппроксимации аналитически показано, что для реальных композитных образцов балочного типа использование уточненного распределения касательных напряжений с учетом неоднородности напряжений по ширине балки дает пренебрежимо малую поправку к прогибам по сравнению с упрощенным параболическим распределением по формуле Журавского. Получено численное подтверждение с помощью метода конечных элементов. Специально проведенные испытания стеклопластиковых образцов разной ширины на трехточечный изгиб также показали отсутствие роста прогиба при увеличении ширины балки, что говорит о незначительном влиянии неоднородности касательных напряжений на прогиб.

Ключевые слова: полимерный слоистый композит; стеклопластик; углепластик; изгиб; распределение касательных напряжений; модуль межслойного сдвига.

#### A REFINED METHOD FOR ESTIMATING THE INTERLAYER SHEAR MODULUS BY CORRECTING THE DEFLECTION OF POLYMER COMPOSITE SPECIMENS

#### © Alexander N. Polilov, Danila D. Vlasov, Nikolai A. Tatus\*

A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonyevsky per. 4, Moscow, 101000, Russia; \*e-mail: nikalet@mail.ru

Received May 25, 2022. Revised July 29, 2022. Accepted August 30, 2022.

Shear and interlayer characteristics of polymer fiber composites, in contrast to metals, play a decisive role in the deformation and fracture processes. In this regard, special methods have been developed to determine the interlayer bending strength of a short beam and the interlayer shear modulus by deflection correction. At the same time, the accepted hypotheses about the distribution of shear stresses, for example, by the Zhuravsky formula, are too simple and do not provide the determination of the correction and calculation of the shear modulus with a rather high accuracy. The use of the Saint-Venant – Lekhnitzky solution for an orthotropic beam instead of the simplest parabolic distribution potentially makes it possible to take into account all the shear stresses occurring in the beam, as well as their distribution over the height and width of the beam, which should increase the accuracy of determining the deflection correction and interlayer shear modulus, respectively. Since the strict solution is presented in a series of hyperbolic functions, its practical use is rather difficult. We present an exact approximation of the strict solution by simpler quadratic dependences, which provides determination of the deflection correction and the shear modulus with a high accuracy. It is shown that for real composite beam-type specimens the use of the refined shear stress distribution with allowance for the heterogeneity of stresses along the beam width gives a negligibly small correction for the deflection compared to the simplified parabolic distribution according to the Zhuravsky formula. The numerical verification was carried out using the finite element. Special tests of fiberglass specimens of different widths for three-point bending also showed no increase in the deflection with increasing beam width, which indicates an insignificant influence of the heterogeneity of tangential stresses on the deflection.

**Keywords:** polymer layered composite; fiberglass; carbon fiber; bending; shear stress distribution; interlayer shear modulus.

#### Введение

Для анализа изгиба деревянных балок всегда важен учет касательных напряжений. При изгибе металлических балок касательные напряжения несущественны, они значительно меньше нормальных и могут играть роль лишь при разрушении составных балок, когда все перерезывающие силы (возникающие сдвиговые, срезающие усилия) воспринимаются только заклепками, болтами или сварным швом. Интерес к анализу касательных напряжений связан с появлением полимерных волокнистых композитов [1-5], у которых межслойные, сдвиговые упругие и прочностные [6-10] характеристики намного ниже, чем продольные (вдоль волокон).

Влияние межслойных сдвигов на прогиб легко пояснить на простом примере. Если на строительных лесах заменить одну доску «сороковку» (толщиной 40 мм) на две доски «двадцатки» (толщиной по 20 мм, но той же ширины), то прогиб настила под каменщиком увеличится примерно в четыре раза (если нет трения между досками). Чтобы избежать этого, следует две доски сшить гвоздями, исключив межслойный сдвиг (проскальзывание) между ними.

Если модуль межслойного сдвига мал, то сдвиги могут привнести существенный вклад в прогиб. Для металлов влияние сдвигов при изгибе невелико, поэтому их не учитывают. Иначе обстоит дело с древесиной или полимерными композитами, модуль межслойного сдвига которых может быть в десятки раз меньше, чем продольный модуль Юнга вдоль волокон. Анализ влияния модуля межслойного сдвига на дополнительный прогиб позволяет оценить значение этого модуля при испытаниях на изгиб образцов различной длины [11 – 14]. Традиционно при обработке результатов экспериментов используют описание эпюры касательных напряжений приближенной формулой Журавского [15, 16].

Цель работы — оценка погрешности метода определения модуля межслойного сдвига полимерных композитов типа стекло-, угле-, органопластиков при использовании приближенной формулы для касательных напряжений по сравнению с точной и численными расчетами, а также экспериментальное подтверждение результатов расчетов.

## Краткая история теории изгиба балок прямоугольного профиля

Первые исследования прочности при изгибе балок были проведены Галилео Галилеем, который допускал линейное изменение напряжений по сечению, но считал нижнюю поверхность балки ненагруженной [17, 18]. Ошибка применения таких гипотез при оценке максимальных напряжений составляла 50 % по сравнению с более адекватной гипотезой плоских сечений.

Ставшая классической «гипотеза плоских сечений» Барре де Сен-Венана допускала наличие только продольных напряжений растяжения и сжатия, независимых от ширины, а также нейтральной оси в середине прямоугольного сечения балки.

Дальнейшие уточнения [2, 15] касались учета несовпадения модулей упругости при растяжении и сжатии, что приводит к смещению нейтральной оси в сторону большего модуля.

При учете касательных напряжений, уравновешивающих перерезывающую силу, согласно Тимошенко, Журавскому [17, 18] сохраняется независимость нормальных и касательных напряжений от ширины и касательных — от длины. Такая постановка содержит явное противоречие: несмотря на наличие касательных напряжений, вызывающих сдвиги и искажающих сечения, они по-прежнему считаются плоскими при расчете нормальных напряжений. Тогда для линейно изменяющихся нормальных напряжений из одного уравнения равновесия находится параболическое распределение касательных напряжений. Это противоречие снимается гипотезой о малости касательных напряжений. Значит, они незначительно искривляют плоское сечение и при расчете нормальных напряжений их можно не учитывать. В результате из линейного распределения нормальных напряжений следует распределение межслойных касательных напряжений по высоте по параболическому закону.

Следующий шаг — так называемое решение Сен-Венана [19]. В этой постановке сохраняется линейность по нормальным, продольным напряжениям, но учитывается и вторая компонента касательных напряжений. Из удовлетворения уже двум уравнениям равновесия получается решение в рядах по тригонометрическим и гиперболическим функциям. Появляется поправка к параболической эпюре, и обе компоненты касательных напряжений оказываются зависящими от координат не только по высоте, но и по ширине поперечного сечения балки. Подобные решения для изгиба и кручения ортотропной балки получены Лехницким [20, 21].

Все эти гипотезы использовали в целях получения аналитических решений. С появлением эффективных численных методов (МКЭ) кинематические гипотезы (типа «плоских сечений») становятся необязательными. Появляется возможность учета контактных (сжимающих в направлении толщины) напряжений, создаваемых поперечной нагрузкой. В зоне около опор и нагружающего верхнего цилиндра никакой симметричной параболы для касательных напряжений нет [22], но это можно показать только из численного решения.

Методам определения межслойного модуля сдвига посвящено большое число работ (например, [23 – 28]), но для расчета касательных напряжений применительно к экспериментам не использовались уточненные решения [19 – 22].

#### Метод оценки модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу

Модуль Юнга  $E_x$  вдоль продольной оси x определяют при поперечном трехточечном изгибе балки (рис. 1) по формуле

$$E_x = \frac{Pl^3}{4\upsilon wh^3},\tag{1}$$

где P — приложенная центральная сила; l — длина пролета; w и h — ширина и толщина образца в виде балки прямоугольного сечения; считается, что  $v = v_1$  — максимальный прогиб в центральном сечении под нагрузкой. Мы не анализируем здесь эффект «скатывания» образца с цилиндрических опор и влияние бимодульности, т.е. различия в кажущихся значениях модуля упругости при растяжении и сжатии, приводящего к смещению нейтральной оси [2, 11, 15].

Если проводить испытания одинаковых образцов (а лучше — одного образца) при разных длинах l пролета, результаты определения модуля по формуле (1) окажутся различными, так как формула (1) получена в предположении, что прогиб  $\upsilon = \upsilon_1$  определяется только поворотами сечений, т.е. без учета влияния касательных напряжений, искривляющих первоначально плоское



**Рис. 1.** Схема нагружения прямоугольной балки на поперечный изгиб

Fig. 1. Diagram of loading a rectangular beam for transverse bending

поперечное сечение балки. Более правильно считать, что прогиб состоит из двух частей:  $\upsilon = \upsilon_1 + \upsilon_2$ , где  $\upsilon_1$ ,  $\upsilon_2$  — прогибы от нормальных и касательных напряжений.

Распределение касательных напряжений по толщине балки обычно предполагается параболическим и не зависящим от координат x и y (см. рис. 1):

$$\tau_{xz} = \frac{3P}{wh^3} \left( \frac{h^2}{4} - z^2 \right).$$
 (2)

Дополнительный прогиб  $U_2$  можно вычислить из условия перехода работы силы P на этом прогибе в упругую энергию ( $\tau \gamma/2$ ) сдвиговой деформации  $\gamma$ :

$$\frac{1}{2}P\upsilon_2 = \frac{1}{2}\int_{0}^{l}\int_{-w/2}^{w/2}\int_{-h/2}^{h/2}\frac{\tau_{xz}^2(z)}{G_{xz}}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \frac{\alpha P^2 l}{8G_{xz}wh}, \quad (3)$$

где α = 1,2 для поперечного изгиба балки прямоугольного сечения. Общий измеряемый прогиб можно представить в виде

$$\upsilon = \upsilon_1 + \upsilon_2 = \frac{Pl^3}{4E_x wh^3} + \frac{\alpha Pl}{4G_{xz} wh} =$$
$$= \upsilon_1 \left( 1 + \alpha \frac{E_x}{G_{xz}} \frac{h^2}{l^2} \right). \tag{4}$$

Определяя на одинаковых образцах по формуле (1) значения «фиктивного» модуля Юнга  $E_{fx}$ , обнаружим, что этот модуль растет с увеличением длины пролета l:

$$\frac{1}{E_{fx}} = \frac{1}{E_x} + \frac{\alpha_0}{G_{xz}} \frac{h^2}{l^2},$$
(5)

где  $E_x$  — истинный модуль Юнга;  $G_{xz}$  — модуль межслойного сдвига. Если в координатах  $1/E_{fx} - (h/l)^2$  (рис. 2) провести через экспериментальные точки прямую линию согласно (5), то можно определить обе упругие константы —  $E_x$  и  $G_{xz}$ .



**Рис. 2.** Схематическая зависимость измеряемого «фиктивного» модуля упругости  $E_{fx}$  от длины пролета при испытаниях на изгиб

Fig. 2. Schematic dependence of the measured "fictitious" modulus of elasticity  $E_{fx}$  on the span length in bending tests



**Рис. 3.** Расчетная схема консольной балки **Fig. 3.** Calculation scheme of the cantilever beam

#### Влияние характера неоднородности межслойных касательных напряжений

Для простоты анализа далее будем рассматривать консольную балку под действием концевой силы  $P_1 = P/2$  (рис. 3) в виде половины образца, представленного на рис. 1, с теми же постоянными размерами сечений: толщиной h(вдоль оси z), шириной w (вдоль оси y), длиной  $l_1 = l/2$  вдоль координаты x, отсчитываемой от заделки. Координаты y и z отсчитываются от центра прямоугольного сечения.

Общий вариационный принцип [19, 20] (типа принципа Кастилиано) состоит в том, что тело находится в статическом равновесии, если вариация работы на виртуальных перемещениях внешних поверхностей тела совпадает с вариацией работы внутренних напряжений. Иными словами, работа внешних сил равна изменению энергии деформации (без учета кинетической и тепловой энергии). Граничные условия для консольной балки представляют собой либо фиксированные перемещения (перемещения в заделке равны нулю), либо нулевые напряжения на свободных поверхностях — на этих участках внешние силы не совершают работу. Внешнюю работу совершает только концевая сила Р на вариации прогиба υ. Эту работу нужно приравнять энергии деформации, которая для единичного объема пропорциональна 1/2 от свертки тензоров напряжений и деформаций:  $\frac{1}{2}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}$ . В постановке Сен-Венана [19] ненулевыми считаются напряжения: одно нормальное продольное о<sub>xx</sub> и два касательных — межслойное т<sub>xz</sub> и «в плоскости» т<sub>xy</sub>.

Поэтому при вычислении общего прогиба следует учитывать вклад от всех трех компонент ( $\sigma_{xx}$ ,  $\tau_{xy}$ ) тензора напряжений:

$$\frac{1}{2}Pv = \frac{1}{2}\int_{V} \left(\frac{\sigma_{xx}^{2}}{E_{xx}} + \frac{\tau_{xz}^{2}}{G_{xz}} + \frac{\tau_{xy}^{2}}{G_{xy}}\right) dV =$$

$$= \frac{w}{2}\int_{0}^{l}\int_{-h/2}^{h/2} \frac{\sigma_{xx}^{2}(x,z)}{E_{xx}} dxdz +$$

$$+ \frac{l}{2}\int_{-w/2}^{w/2}\int_{-h/2}^{h/2} \left(\frac{\tau_{xz}^{2}(y,z)}{G_{xz}} + \frac{\tau_{xy}^{2}(y,z)}{G_{xy}}\right) dzdy.$$
(6)

В постановке «гипотезы плоских сечений» Сен-Венана из (6) получаем (1), а в постановке [17, 18] — (4), (5). В постановке, допускающей только численные решения, в (6) учитывают и нормальные напряжения ( $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{yy}$ ) по толщине и по ширине и все три компоненты ( $\tau_{xz}$ ,  $\tau_{yz}$ ,  $\tau_{xy}$ ) касательных напряжений, т.е. все напряжения, которые не считают равными нулю в рамках принятых гипотез.

Прогиб консоли υ<sub>1</sub> под действием нормальных напряжений (при сохранении гипотезы плоских сечений) получают из (6):

$$\frac{1}{2} P_1 \upsilon_1 = \frac{1}{2} \int_0^{l_1} \frac{M^2(x)}{E_x I} dx \Rightarrow$$
  
$$\Rightarrow \upsilon_1 = \int_0^{l_1} \frac{P_1 (l_1 - x)^2}{E_x I} dx = \frac{4P_1 l_1^3}{E_x w h^3}; I = \frac{w h^3}{12}$$

=

Прогиб  $\upsilon_2$  консоли из-за межслойных сдвигов под действием касательных напряжений находят из (6) для принятого распределения касательных напряжений по толщине в предположении о независимости от длины и ширины:

$$\frac{1}{2}P_{1}\upsilon_{2} = \frac{1}{2}\iiint \frac{\tau_{xz}^{2}(x, y, z)}{G_{xz}} dxdydz \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \upsilon_{2} = wl_{1} \int_{-h/2}^{h/2} \frac{\tau_{xz}^{2}(z)}{P_{1}G_{xz}} dz.$$
(7)

Рост неравномерности распределения касательных напряжений (при сохранении их среднего значения  $\iota_0 = P_1/wh$ , определяемого перерезывающей силой  $P_1$ ) повышает их влияние на прогиб. Это можно проиллюстрировать на наглядных примерах, если считать, что перерезывающая сила  $P_1$  (интеграл от касательного напряжения  $\iota_{xz}$  по площади S = wh) сохраняется постоянной.

Простейшее предположение (заведомо неверное, но удобное для иллюстрации) состоит в том, что касательные напряжения  $\tau_0$  постоянны по длине, ширине и толщине сечения и их равнодействующая равна перерезывающей силе  $P_1$ . Тогда из (7) получаем

$$\tau_0 wh = P_1 \Rightarrow \upsilon_2 = \frac{1}{P_1 G_{xz}} \iiint \tau_0^2 dx dy dz = \frac{P_1 l_1}{wh G_{xz}}.$$
 (8)

Из (6), (8) общий прогиб консоли (см. рис. 3), равный прогибу образца (см. рис. 1), составит

$$\upsilon = \upsilon_1 + \upsilon_2 = \frac{Pl^3}{4E_x wh^3} + \frac{Pl}{4whG_{xz}} =$$
$$= \upsilon_1 \left( 1 + \alpha_0 \frac{E_x}{G_{xz}} \frac{h^2}{l^2} \right); \ \alpha_0 = 1 \ (<1,2). \tag{9}$$

Видно, что в простейшем случае равномерного распределения касательных напряжений коэффициент при поправке  $\alpha_0 = 1$ , т.е. меньше, чем в (3), где  $\alpha = 1, 2$ .

Рассмотрим три простейшие иллюстрации, опирающиеся на вывод, например из [24], о существенном отклонении реальной эпюры от параболической.

Считаем, что эпюра касательного напряжения кусочно-постоянная: на одной половине площади сечения напряжение равно  $\tau_0(1-a)$ , а на второй половине —  $\tau_0(1 + a)$ . Перерезывающая сила по-прежнему  $P_1 = \tau_0[(1 - a)S/2 + (1 + a)S/2] = \tau_0S$ , но поправка к прогибу согласно (8) возрастет:

$$\begin{split} \upsilon_2 &= \frac{\tau_0^2 w h l_1}{2 P_1 G_{xz}} [(1-a)^2 + (1+a)^2] = \\ &= \frac{P_1 l_1}{w h G_{xz}} (1+a^2) \Longrightarrow \alpha_1 = 1+a^2. \end{split}$$

Если уменьшить неравномерность — разбить сечение на четыре равные по площади части с напряжениями  $\tau_0(1-a)$ ,  $\tau_0(1-a/2)$ ,  $\tau_0(1+a/2)$ ,  $\tau_0(1+a)$ , то перерезывающая сила сохранится, а поправка уменьшится:

$$\begin{split} \upsilon_2 &= \frac{\tau_0^2 w h l_1}{4 P_1 G_{xz}} \Bigg[ (1-a)^2 + \left(1-\frac{a}{2}\right)^2 + \\ &+ \left(1+\frac{a}{2}\right)^2 + (1+a)^2 \Bigg] = \frac{P_1 l_1}{w h G_{xz}} \bigg(1+\frac{5}{8}a^2\bigg) = \\ &\implies \alpha_2 = 1+\frac{5}{8}a^2. \end{split}$$

Чем меньше неравномерность напряжений, тем незначительней поправка к прогибу!

Реальная эпюра касательных напряжений сильно отличается от (2), и ее всплески около опор можно смоделировать кусочно-равномерным распределением, приняв  $\tau_{xz} = \tau_1 = \text{const}$  на некотором участке толщиной t < h и  $\tau_{xz} = 0$  на оставшемся участке толщиной h - t:

$$\tau_{xz}(z) = \begin{cases} \tau_1(z \le t); \\ 0 \ (t < z \le h) \end{cases} \Leftrightarrow \tau_1 = P_1/(wt). \tag{10}$$

Для модельной эпюры (10) поправка к прогибу из (8) примет вид

$$\upsilon_2 = w \frac{\tau_0^2 t l_1}{P_1 G_{xz}} = \frac{\alpha_3 P_1 l_1}{G_{xz} w h}, \ \alpha_3 = h/t > \alpha.$$
(11)

Аналогично можно рассмотреть пример для анализа влияния неравномерности напряжений по ширине. Примем, что по ширине на отрезке длиной *b* напряжение  $\tau_1 = P/bh = \tau_0 w/b$ , а вне этого отрезка  $\tau = 0$ . Тогда

$$\upsilon_{2} = \frac{1}{PG_{xz}} \iiint \tau^{2} dx dy dz = \frac{lh}{PG_{xz}} \int_{0}^{b} \tau_{1}^{2} dy =$$

$$= \frac{Plh}{h^{2}b^{2}G_{xz}} b = \frac{Pl}{hbG_{xz}} \Rightarrow \upsilon = \upsilon_{1} + \upsilon_{2} =$$

$$= \frac{Pl^{3}}{wh^{3}E_{xx}} + \frac{Pl}{bhG_{xz}} = \upsilon_{1} \left(1 + \alpha_{4} \frac{l^{2}E_{xx}}{h^{2}G_{xz}}\right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha_{4} = w/b > 1.$$
(12)

Формулы (11), (12) показывают, что с ростом неоднородности распределения касательных напряжений по ширине или толщине (при уменьшении b по сравнению с w и t по сравнению с h) растет поправка к прогибу, а значит, учет реального распределения напряжений по ширине и толщине может иметь значение для достаточно широких образцов, для которых эта неоднородность существенна. Именно через поправку к прогибу определяется такая важная характеристика КМ, как модуль межслойного сдвига.

Приведенные примеры объясняют, почему важно уточненными и численными расчетами оценить погрешность применения параболической эпюры (2) при определении модуля межслойного сдвига и обосновать область ее применимости.

#### Решение Сен-Венана – Лехницкого для изотропной и ортотропной консольной балки

Изотропная балка. В более строгой постановке задачи изгиба [19 – 21] касательные напряжения на горизонтальных и вертикальных площадках предполагаются зависящими не только от вертикальной *z*, но и от поперечной *y* координаты, что позволяет учесть влияние ширины балки на распределения касательных напряжений, возникающих под действием перерезывающей силы.

Считается, что в консольной балке (см. рис. 3), нагруженной концевой силой  $P_1 = P/2$ , действующей в плоскости симметрии сечения, все компоненты тензора напряжений равны нулю, кроме

$$\sigma_{xx}, \ \sigma_{xy} \equiv \tau_{xy}, \ \sigma_{xz} \equiv \tau_{xz}.$$

Нормальные напряжения вычисляются по элементарной балочной теории, основанной на гипотезе «плоских сечений» и их независимости от *y*, т.е. постоянства по ширине балки:

$$\sigma_{xx} = -\frac{P_1(l_1 - x)z}{I}, \ I = \frac{wh^3}{12}.$$
 (13)

При этих гипотезах единственное невырожденное уравнение равновесия имеет вид

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \frac{P_1 z}{I} = 0. \quad (14)$$

Уравнение (14) можно переписать, введя функцию напряжений *F* и приняв

$$\tau_{xy} = \frac{\partial F}{\partial z}; \tau_{xz} = \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{P_1}{2I} \left( \frac{h^2}{4} - z^2 \right) \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} - \frac{P_1 z}{I}, \tag{15}$$

Здесь член, содержащий  $P_1$ , представляет элементарное решение (2) для межслойных касательных напряжений (плоскость слоев имеет нормалью ось z):

$$\tau_{xz} = \frac{6P_1}{wh^3} \left( \frac{h^2}{4} - z^2 \right) \Longrightarrow \tau_{xz}^{\max} = \frac{3P_1}{2wh} \text{ при } z = 0.$$
(16)

Подставим выражения (16) в уравнения Бельтрами – Митчела [19]:

$$\begin{split} \Delta \sigma_{ij} &+ \frac{3}{1+\nu} \sigma_{ij} = 0; \sigma = \frac{1}{3} \sum \sigma_{ii} = \frac{\sigma_{xx}}{3} \Rightarrow \\ & \Rightarrow \frac{3}{1+\nu} \sigma_{ij} = \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 \sigma_{xx}}{\partial x \partial z} = \frac{1}{1+\nu} \frac{P_1}{I}; \\ \Delta \tau_{xz} &= \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial z^2} = \Delta \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{P_1}{I}, \end{split}$$

где v — коэффициент Пуассона.

Для изотропного материала

$$\Delta \tau_{xy} = \Delta \frac{\partial F}{\partial z} = 0; \ \Delta \frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\nu}{1 + \nu} \frac{P_1}{I} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Delta F = \frac{\nu}{1 + \nu} \frac{P_1 y}{I}. \tag{17}$$

Для прямоугольного сечения принимаются следующие граничные условия:

при 
$$y = \pm \frac{1}{2} w \Rightarrow \tau_{xy} = -\frac{\partial F}{\partial z} = 0,$$
  
при  $z = \pm \frac{1}{2} h \Rightarrow \tau_{xz} = \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{P_1}{2I} \left( \frac{h^2}{4} - z^2 \right) = 0 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial y} = 0.$  (18)

На контуре сечения функция *F* либо постоянная, либо равна нулю. Решение уравнения Пуассона (17) для прямоугольного сечения можно найти, выбрав сначала частное решение *F*<sub>1</sub>, удовлетворяющее одному из граничных условий (18), т.е. обращающееся в ноль на сторонах, нормальных оси *y*:

$$y = \pm \frac{1}{2}w \Leftrightarrow F_1 = 0 \Rightarrow F_1 = \frac{v}{1+v}\frac{P_1}{6I}\left(y^3 - \frac{1}{4}yw^4\right).$$
(19)

Принимается  $F = F_0 + F_1$ , где  $F_0$  — гармоническая функция, удовлетворяющая следующим граничным условиям:

при 
$$y = \pm \frac{1}{2} w \Rightarrow F_0 = 0;$$
  
при  $z = \pm \frac{1}{2} h \Rightarrow F_0 + F_1 = 0.$  (20)

Для балки прямоугольного сечения функция напряжений ищется в виде ряда по тригонометрическим и гиперболическим функциям с учетом соображений четности и граничных условий. Окончательное выражение для функции напряжений получается в следующем виде:

$$F(y,z) = \frac{\nu}{(1+\nu)} \frac{P_1 w^3}{4I\pi^3} \left[ \frac{\pi^3 y}{6w} \left( \frac{4y^2}{w^2} - 1 \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^3} \frac{\operatorname{ch}(2\pi n z/w)}{\operatorname{ch}(\pi n h/w)} \sin \frac{2\pi n y}{w} \right].$$
(21)

По формулам (15) с использованием (21) просто получить касательные напряжения, которые изменяются не только по толщине, но и по ширине балки, что необходимо учитывать в методе определения модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу:

$$\begin{aligned} \tau_{xy} &= \frac{\nu}{(1+\nu)} \frac{6P_1 w}{h^3 \pi^2} \Biggl[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{\operatorname{sh}(2\pi n z/w)}{\operatorname{ch}(\pi n h/w)} \sin \frac{2\pi n y}{w} \Biggr]; \\ \tau_{xz} &= \frac{P_1}{2I} \Biggl( \frac{h^2}{4} - z^2 \Biggr) + \frac{\nu}{(1+\nu)} \frac{6P_1}{w h^3} \Biggl[ y^2 - \frac{w^2}{12} - \frac{w^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{\operatorname{ch}(2\pi n z/w)}{\operatorname{ch}(\pi n h/w)} \cos \frac{2\pi n y}{w} \Biggr]. \end{aligned}$$
(22)

Справедливость выражений для касательных напряжений проверяется удовлетворением граничным условиям на сторонах прямоугольного сечения:

1. 
$$y = \pm \frac{1}{2} w \Rightarrow \tau_{xy} = 0.$$

2. 
$$z = \pm \frac{1}{2}h \Rightarrow \frac{3P_1}{2wh} \left(1 - \frac{4z^2}{h^2}\right) = 0;$$

$$\frac{v}{1+v}\frac{6wP_1}{h^3}\left[\frac{y^2}{w^2}-\frac{1}{12}-\frac{1}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\cos\frac{2\pi ny}{w}\right]=0.$$

 $z = y = 0 \Rightarrow$ 

3.

$$\Rightarrow \tau_{xz}^{\min} = \frac{3P_1}{2wh} \left\{ 1 - \frac{v}{(1+v)} \frac{w^2}{3h^2 \pi^2} \times \left[ 1 + 12 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{1}{\operatorname{ch}(\pi nh/w)} \right] \right\} < \frac{3P_1}{2wh}.$$

z = 0:  $v = \pm w/2 \Rightarrow$ 

4.

$$\Rightarrow \tau_{xz}^{\max} = \frac{3P_1}{2wh} \left[ 1 + \frac{v}{(1+v)} \frac{2w^2}{h^2} \times \left( \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \frac{1}{ch(\pi nh/w)} \right) \right] > \frac{3P_1}{2wh}.$$
 (23)

Из формул (23) явно видна зависимость межслойных касательных напряжений от отношения ширины балки к ее толщине. При этом в центре балки напряжение ниже, чем  $\tau_1$ , полученное по элементарной формуле (16), а на краю — выше; это различие растет с увеличением ширины балки.

Ортотропная балка. Уравнение для функции напряжений *F* приобретает следующий вид:

$$\frac{1}{G_{xz}}\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{1}{G_{xy}}\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} = \frac{2P_1\upsilon_{xy}}{E_{zz}I}y.$$
 (24)

Найдем функцию *F*, обращающуюся в ноль на всех сторонах прямоугольника  $z = \pm h/2$ ; y = $= \pm w/2$ . Правую часть (24) можно разложить в ряд Фурье как функцию, заданную на интервале  $y \in (-w/2, +w/2)$ . В силу нечетности по *y* этот ряд содержит лишь синусы, и уравнение (24) приобретет вид

$$\frac{1}{G_{xz}}\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{1}{G_{xy}}\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} =$$
$$= -\frac{2P_1 w \upsilon_{xy}}{E_{xy} I \pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{2n\pi y}{w}.$$
(25)

При выводе (25) использовано известное разложение функции f(y) = y в ряд Фурье на интервале ( $-\pi, \pi$ ) и сделана линейная замена переменной  $y_1$  на y:

$$y_1 = -2\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin ny_1; y_1 \in (-\pi, \pi),$$
$$y = y_1 \frac{w}{2\pi} \Rightarrow y \in (-w/2, w/2) \Rightarrow$$
$$\Rightarrow y = -\frac{w}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{2n\pi y}{w}.$$

Решение уравнения (25) ищется в виде ряда, удовлетворяющего условиям на сторонах  $y = \pm w/2$ , тогда из (25) следует система обыкновенных дифференциальных уравнений:

0

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(z) \sin \frac{2n\pi y}{w} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{1}{G_{xy}} Y_n'' - \frac{1}{G_{xz}} \left(2n\frac{\pi}{w}\right)^2 Y_n = -\frac{2P_1 w \upsilon_{xy}}{E_{xx} I \pi} \frac{(-1)^n}{n}.$$
 (26)

Общий интеграл уравнения (26) имеет вид

$$Y_{n}(z) = A_{n} \operatorname{sh} \frac{2n\pi\sqrt{gz}}{w} + B_{n} \operatorname{ch} \frac{2n\pi\sqrt{gz}}{w} + \frac{P_{1}w^{3}G_{xz}\upsilon_{xy}}{2E_{xx}I\pi^{3}} \frac{(-1)^{n}}{n^{3}}, \ g = \frac{G_{xy}}{G_{xz}}.$$
 (27)

Константы  $A_n$ ,  $B_n$  в (27) находятся из граничных условий на сторонах  $z = \pm h/2$ , где функция напряжений F должна обращаться в ноль. Окончательно получаем

$$F = \frac{P_1 w^3 G_{xz} \upsilon_{xy}}{2E_{xx} I \pi^3} \times$$



**Рис. 4.** Распределение касательных межслойных напряжений  $\tau_{xx}$  по ширине (*a*) и толщине (*б*) балки

Fig. 4. Distribution of shear interlayer stresses  $\tau_{xz}$  over the beam width (a) and height (b)

$$\times \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n}{n^3} \left( 1 - \frac{\operatorname{ch}(2n\pi z \sqrt{g}/w)}{\operatorname{ch}(n\pi h \sqrt{g}/w)} \right) \sin \frac{2n\pi y}{w} \right]. \quad (28)$$

Из (28) находим распределения касательных напряжений:

$$\begin{aligned} \tau_{xy} &= \frac{P_1 w^2 G_{xz} \upsilon_{xy}}{E_{xx} I \pi^2} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{sh(2n\pi z \sqrt{g/w})}{ch(n\pi h \sqrt{g/w})} \sin \frac{2n\pi y}{w} \right]; \\ \tau_{xz} &= \frac{P_1}{2I} \left( z^2 - \frac{h^2}{4} \right) - \frac{P_1 w^2 G_{xz} \upsilon_{xy}}{E_{xx} I \pi^2} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n}{n^2} \left( 1 - \frac{ch(2n\pi z \sqrt{g/w})}{ch(n\pi h \sqrt{g/w})} \right) \cos \frac{2n\pi y}{w} \right]. \end{aligned}$$
(29)

По аналогии с (23) проверяем удовлетворение граничным условиям:

1. 
$$z = 0, \ y = 0 \Rightarrow \tau_{xy} = 0; \ \tau_{xz}^{\min} = -\frac{3P_1}{2wh} \times \left(1 - \frac{G_{xz} \upsilon_{xy}}{3E_{xx}} c^2 \left[\frac{1}{3} + \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 ch(n\pi/c)}\right]\right).$$
  
2.  $z = 0, \ y = \pm w/2 \Rightarrow \tau_{xy} = 0; \ \tau_{xz}^{\max} = -\frac{3P_1}{2wh} \times \left(1 + \frac{G_{xz} \upsilon_{xy}}{3E_{xx}} c^2 \left[\frac{2}{3} - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 ch(n\pi/c)}\right]\right);$   
 $c = \frac{w}{h\sqrt{g}}.$  (30)

Вычисление поправки к прогибу с помощью аппроксимации эпюр касательных напряжений. Поскольку прогиб определяется выражением (6), необходимо представить распределения напряжений в доступном для интегрирования виде. Нормальные напряжения о<sub>xx</sub> линейны по толщине и длине и не зависят от ширины. Одна-



**Рис. 5.** Распределение межслойных касательных напряжений т<sub>их</sub> в сечении у*z* в виде поверхности

Fig. 5. Distribution of shear tangential interlayer stresses  $\tau_{xz}$  as a surface in the section yz

ко вид эпюр касательных напряжений  $\tau_{xz}$ ,  $\tau_{xy}$  из решения (29) неочевиден, выражения (29) не позволяют проводить расчеты прогибов даже с помощью специализированных программ, поэтому необходима их аппроксимация достаточно простыми функциями.

Аппроксимация эпюры межслойных касательных напряжений. Рассмотрим более подробно распределение межслойных касательных напряжений  $v_{xz}$ . Вместо криволинейной поверхности второго порядка для наглядности будем анализировать отдельно распределения напряжений по ширине и толщине балки (рис. 4).

Для визуального восприятия сложного распределения по сечению *yz* межслойных касательных напряжений  $\tau_{xz}$  построена поверхность (рис. 5), отражающая наложение эпюр, приведенных на рис. 4. Принято следующее обозначение осей: Y = y/w; Z = z/h;  $T = \tau_{xz}/\tau_{xz}^{max}$ .

Из точных расчетов (29) (см. рис. 4) видно, что распределения межслойных напряжений по ширине и толщине хорошо описываются квадратичными зависимостями (параболами). Зависимость по ширине можно описать выражением  $v(y) = a(1 + by^2)$ , поскольку ветви параболы направлены вверх, а зависимость по толщине формулой типа Журавского  $v(z) = a(1 - 4z^2/h^2)$ . Общее выражение межслойных касательных напряжений имеет следующий вид:

$$\tau_{xz} = a(1+by^2)(1-4z^2/h^2). \tag{31}$$

Для использования выражения (31) при определении поправки к прогибу по формуле (6) необходимо рассчитать по формулам (30) наибольшее и наименьшее значения касательных напряжений, приняв  $a = \tau_{xz}^{\min}$ ;  $b = 4(\tau_{xz}^{\max}/\tau_{xz}^{\min}-1)/w^2$ , с учетом равенства перерезывающей силе интеграла от касательных напряжений:

$$P = 4 \int_{0}^{h/2} \int_{0}^{w/2} \tau_{xz} dy dz =$$



**Рис. 6.** Эпюры межслойных касательных напряжений  $\tau_{xz}$  по толщине (*a*) и ширине (*б*) балки: — точное решение (29); – – – аппроксимация (31)

**Fig. 6.** Diagrams of interlayer shear stresses  $\tau_{xz}$  along the beam height (a) and width (b): — — — precise solution (29); – – – — approximation (31)

$$=awh\left(1+\frac{bw^2}{12}-\frac{kh^2}{12}-\frac{bkh^2w^2}{144}\right).$$
 (32)

На рис. 6 схематично показаны эпюры напряжений, построенные на основе точного решения (29) и аппроксимации (31). Видно, что кривые практически совпадают, что говорит о возможности описания межслойных напряжений квадратичными зависимостями.

С применением соотношения (31) возможна проверка влияния на прогиб неоднородности распределения по ширине межслойных касательных напряжений. Поскольку с ростом ширины балки значения напряжений в середине сечения  $\tau_{xz}^{\min}$  и на краю  $\tau_{xz}^{\max}$  будут значительно различаться, поправка к прогибу может увеличиться, а значит, в расчетах необходимо учитывать отношение  $\tau_{xz}^{\max}/\tau_{xz}^{\min}$ .

Было рассчитано влияние неоднородности межслойных касательных напряжений по ширине на поправку к прогибу. Для реальных отношений ширины к толщине (<3) и модуля сдвига в плоскости к модулю межслойного сдвига (<5) отношение  $\tau_{xz}^{max}/\tau_{xz}^{min} \leq 1,1$ . Но даже при изменении по ширине напряжений не на 10 %, а на 30 % поправка, рассчитанная по аппроксимации (31), отличалась от поправки к прогибу, определенной по традиционной формуле (4) без учета изменений напряжений по ширине, всего на 0,7 %. Таким образом, получен важный результат — реальная неоднородность межслойных касательных напряжений практически не влияет на прогиб  $v_2$ , что позволяет не учитывать ее в расчетах.

## Аппроксимация эпюры касательных напряжений в плоскости ХУ

Распределения касательных напряжений  $\tau_{xy}$  не являются параболическими, из (29) эпюры этих напряжений представлены в графическом виде на рис. 7.

По аналогии с рис. 5 можно представить распределение касательных напряжений в виде по-



**Рис. 7.** Распределения касательных напряжений  $t_{xy}$  по толщине (*a*) и ширине (*б*) балки

**Fig. 7.** Distribution of shear stresses  $\tau_{xy}$  along the beam height (a) and width (b)



**Рис. 8.** Распределение касательных напряжений  $\tau_{xy}$  в сечении *yz* в виде поверхности

Fig. 8. Distribution of shear stresses  $\tau_{xy}$  as a surface in the section yz

верхности (рис. 8). Принято следующее обозначение осей:  $Y = y/w; Z = z/h; T = \tau_{xy} / \tau_{xy}^{max}$ .

Для распределения  $\tau_{xy}$  по толщине (см. рис. 7, *a*) удобно использовать простейшую линейную зависимость вида  $\tau_{xy} = nz$ . Из (29) видно, что эпюры  $\tau_{xy}$  определяются нечетными функциями, так что интеграл от них равен нулю ввиду отсутствия поперечной перерезывающей силы. Эпюру напряжений  $\tau_{xy}$  по ширине можно заменить либо двумя квадратичными зависимостями  $\tau_{xy} = |a_1 y(y - w/2)|; 0 \le |y| \le w/2$ , либо синусоидой  $\tau_{xy} = k \sin 2\pi y/w$ . Выражение для касательных напряжений представим в виде

$$\tau_{xy} = |a_1 z y(w/2 - y)|; \ \tau_{xy} = kz \sin 2\pi y/w,$$

где 
$$k = rac{2}{h} au_{xy}^{\max}; a_1 = au_{xy}^{\max} rac{32}{hw^2}; 0 \le |y| \le w/2.$$

Заметим, что выражение (6) содержит интеграл от отношения квадрата напряжений к модулю сдвига  $\tau_{xy}^2/G_{xy}$ . Поскольку  $G_{xy} \gg G_{xz}$  и  $\tau_{xy} \gg$  $\gg \tau_{xz}$ , межслойные сдвиговые деформации будут значительно больше ( $\gamma_{xy} > \gamma_{xz}$ ), а следовательно, намного сильней влияние межслойных сдвигов на поправку к прогибу. Из выражений (29) опре-



**Рис. 9.** Результаты МКЭ-расчета прогиба модели консольной балки с поперечным сечением  $5 \times 10$  мм и длиной пролета 100 мм; P = 100 Н

Fig. 9. Results of FEM calculation of the deflection of a cantilever beam model with a cross-section of  $5 \times 10$  mm and a span length of 100 mm; P = 100 N

делены наибольшие значения касательных напряжений:  $\tau_{xz}^{\max} = 2,28 \text{ МПа}; \quad \tau_{xy}^{\max} = 0,744 \text{ МПа}.$ Ввиду того, что межслойные касательные напряжения  $\tau_{xz}$  больше «внутрислойных»  $\tau_{xy}$  в три раза, а модуль  $G_{xz}$  меньше  $G_{xy}$  в два – три раза, вклад касательных напряжений  $\tau_{xy}$  в энергию деформации и в дополнительный прогиб пренебрежимо мал, поэтому их можно не учитывать.

## Численное моделирование изгиба консольной ортотропной балки

Проверка влияния ширины балки на поправку к прогибу. Для проведения численного эксперимента в программном комплексе FEMAP NASTRAN была построена модель консольной ортотропной балки (рис. 9) со следующими механическими характеристиками:  $E_{xx} = 70$  ГПа;  $G_{xy} = 15$  ГПа;  $G_{xz} = 5$  ГПа.

Таблица 1. Результаты аналитического и численного расчетов прогиба

**Table 1.** The results of analytical and numerical calculation of the deflection

$h  imes w$ , мм $^2$	МКЭ, мм	Аналитический расчет, мм
$5 \times 5$	4,619	4,619
$5 \times 10$	4,617	
$5 \times 30$	4,612	



Рис. 10. Зависимости измеряемого «фиктивного» модуля Юнга от длины пролета балки

Fig. 10. Dependences of the measured Young's modulus on the beam span length

Расчеты для различных значений размеров поперечного сечения и длины пролета проводили при МКЭ-моделировании с помощью элементов типа SOLID.

Были получены результаты численного и аналитического по формулам (6) и (31) расчетов для балки длиной 100 мм и w/h = 1; 2; 6. При изменении размеров поперечного сечения начальную нагрузку снижали пропорционально уменьшению ширины балки. Результаты, представленные в табл. 1, показывают различие рассчитанных прогибов в тысячных долях миллиметра (сотые доли %).

Проверка корректности методики определения модуля межслойного сдвига по поправке к прогибу. С помощью метода конечных элементов определяли прогиб балок различного поперечного сечения при изменении их длины. На основе формулы (1) для каждого значения длины (50; 100; 150; 200 мм) находили «фиктивный» модуль упругости. Далее по аналогии с рис. 2 для каждой ширины поперечного сечения строили прямые в координатах  $1/E_{fx} - (h/l)^2$  (рис. 10), с помощью которых согласно (5) определяли истинный модуль Юнга  $E_x$  и модуль межслойного сдвига  $G_{xz}$ . Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Численные расчеты показали хорошее согласие оценок истинного модуля упругости и модуля сдвига, при этом даже значительное изменение

**Таблица 2.** Рассчитанные значения модуля Юнга и модуля сдвига **Table 2.** Calculated values of the shear modulus and Young's modulus

h  imes w, мм <sup>2</sup>	$E_x$ , ГПа	$G_{xz}$ , ГПа	Отличи е $E_x$ от заданного, %	Отличие $G_{xz}$ от заданного, %
$5 \times 5$	70,028	4,867	0,04	2,66
$5 \times 10$	70,028	4,907	0,04	1,86
$5 \times 30$	70,077	4,888	0,11	2,24
Заданные значения	70,0	5,0	0,0	0,0

67

Таблица 3. Прогиб балки при изменении отношения модулей сдвига

		-			13			522		_
lus ratio										
Table 3.	Beam	deflection	with	a	change	in	the	shear	modu	ŀ

g	МКЭ, мм	Аналитический расчет, мм				
1	4,618	4,619				
3	4,618					
5	4,617					
10	4,616					

ширины балки (в шесть раз) практически не повлияло на результат. Значение модуля сдвига отличается от заданного в расчетах меньше, чем на 3 %, а погрешность при определении «истинного» модуля упругости составляет доли процента.

Влияние отношения модулей сдвига на поправку к прогибу. Во всех представленных выше расчетах предполагали, что модуль межслойного сдвига меньше «внутрислойного» модуля сдвига в три раза:  $g = G_{xy}/G_{xz} = 3$ . Однако в реальных композитах отношение модулей сдвига может сильно отличаться от принятого значения. При этом g входит в соотношения (29) и может влиять на поправку к прогибу. Для проверки этого влияния для сравнения были проведены численный и аналитический расчеты прогиба балки при различных значениях g (табл. 3).

Результаты расчетов показали крайне незначительное изменение прогиба при существенном увеличении  $G_{xy}/G_{xz}$ , что говорит о справедливости сделанных ранее выводов даже для материалов с сильной анизотропией свойств.

# Экспериментальная проверка влияния ширины на прогиб образца

Классические испытания на трехточечный изгиб проводили на образцах из тканого стеклопластика. В ходе эксперимента проверяли влияние ширины образца на прогиб. Для этого испытывали образец шириной 30 мм при различной нагрузке. Затем ширину образца уменьшали путем механической обработки и снова нагружали его силой, уменьшенной пропорционально изменению ширины. Испытания проводили при ширине образца 30, 15, 10 и 5 мм, длину пролета (100 мм) в ходе эксперимента не изменяли. Использование одного образца в серии испытаний необходимо для исключения влияния на прогиб таких случайных факторов, как локальные изменения модуля упругости, связанные с возможными дефектами и разориентацией волокон в различных образцах. Испытания проводили на машине INSTRON, входящей в перечень оборудования ЦКП ИМАШ РАН «Наукоемкие технологии создания машин будущего».

**Таблица 4.** Прогиб образцов при начальной нагрузке 100 Н

Table 4. Deflection of specimens at an initial load of 100 N

w, MM	Прогиб, мм	Нагрузка, Н
30	0,48	100
15	0,47	50
10	0,45	33
5	0,47	17

Таблица 5.	Прогиб	образцов	при	начальной	нагрузке
200 H					

Table 5. Deflection of specimens at an initial load of 200 N

w, MM	Прогиб, мм	Нагрузка, Н
30	0,96	200
15	0,96	100
10	0,90	67

Результаты испытаний образцов с различной шириной приведены в табл. 4 и 5.

Полученные при различных нагрузках и ширинах образца значения прогиба показали несущественный разброс. Явного изменения прогиба не обнаружено при увеличении ширины образца даже в шесть раз при пропорциональном увеличении нагрузки. Разброс в значениях прогиба в пределах 5 % определяется неизбежными погрешностями измерений.

#### Выводы

Уточненные аналитические и численные расчеты привели к основному выводу: при определении модуля межслойного сдвига композитов через поправку к прогибу при испытаниях на изгиб прямоугольных балок с различной длиной пролета влиянием неоднородности касательных напряжений по ширине балки можно пренебречь. Таким образом, доказана корректность метода определения модуля межслойного сдвига на основе традиционной теории изгиба с учетом распределения касательных напряжений в форме Журавского – Тимошенко. Результаты испытаний композитных балок на трехточечный изгиб подтвердили отсутствие влияния ширины балки на определяемое значение модуля межслойного сдвига.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Васильев В. В. Механика конструкций из композиционных материалов. — М.: Машиностроение, 1988. — 272 с.
- Полилов А. Н. Этюды по механике композитов. М.: Физматлит, 2015. — 320 с. ISBN 978-5-9221-1617-6
- Полилов А. Н., Татусь Н. А. Принципы совершенствования структуры композитных изделий, основанные на изучении биотехнологий и биоматериалов / Вестник МГСУ. 2021. Т. 16. № 9. С. 1191 – 1216. DOI: 10.22227/1997-0935.2021.9.1191-1216

- Милейко С. Т., Колчин А. А., Галышев С. Н. и др. Новые композиты с металлической матрицей в Институте физики твердого тела РАН / Композиты и наноструктуры. 2020. Т. 12. № 3(47). С. 88 – 100. DOI: 10.36236/1999-7590-2020-12-3-88-100
- Flora F., Pinto F., Meo M. Manufacturing and Characterisation of a New Thermal Pre-Stressed Carbon Fibre-Reinforced Lattice Core for Sandwich Panels / Journal of Composite Materials. 2022. N 56(8). P. 1233 – 1254. DOI: 10.1177/00219983211021659
- Полилов А. Н., Хохлов В. К. Расчетный критерий прочности композитных балок при изгибе / Машиноведение. 1979. № 2. С. 53 – 57.
- Олегин И. П., Бурнышева Т. В., Лапердина Н. А. Определение эффективных жесткостей однонаправленного слоя композита методом конечных элементов и по приближенным формулам / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 3. С. 40 – 50. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-40-50
- Кривень Г. И., Лыкосова Е. Д. Анализ прочности волокнистых композитов, модифицированных различными нановолокнами, в случае чистого сдвига вдоль волокна / Механика композиционных материалов и конструкций. 2021. Т. 27. № 1. С. 125 – 142.

DOI: 10.33113/mkmk.ras.2021.27.01.125\_142.09

- Олейников А. И. Варианты критерия прочности однонаправленных полимерных композитов по условию разрушения связующего при наличии сжатия перпендикулярно волокнам / Прикладная математика и механика. 2022. Т. 86. № 2. С. 223 – 234. DOI: 10.31857/S0032823522020102
- Sieberer S., Savandaiah C., Leßlhumer J., Schagerl M. Shear Property Measurement of Additively Manufactured Continuous Fibre Reinforced Plastics by in-Plane Torsion Testing / Additive Manufacturing. 2022. Vol. 55. 102805. DOI: 10.1016/j.addma.2022.102805
- Тарнопольский Ю. М., Кинцис Т. Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. Изд. 3-е. — М.: Химия, 1981. — 271 с.
- Паймушин В. Н., Газизуллин Р. К., Шишов М. А. Минии микромасштабные плоские внутренние формы потери устойчивости элементов волокнистых композитов в условиях растяжения и сжатия / Прикладная механика и техническая физика. 2019. Т. 60. № 3(355). С. 173 – 185. DOI: 10.15372/PMTF20190318
- Merzkirch M., Foecke T. Investigation of the Interlaminar Shear Properties of Fiber-Reinforced Polymers via Flexural Testing Using Digital Image Correlation / Materials Performance and Characterization. 2020. Vol. 9(5). DOI: 10.1520/MPC20190206
- Merzkirch M., Foecke T. 10° off-Axis Testing of CFRP Using DIC: A Study on Strength, Strain and Modulus / Composites Part B: Engineering. 2020. Vol. 196. 108062. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108062
- Полилов А. Н. Экспериментальная механика композитов: Учебное пособие для технических университетов. Изд. 2-е. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. — 375 с.
- Banat D. Load-Carrying Capacity of the GFRP and CFRP Composite Beams Subjected to Three-Point Bending Test — Numerical Investigations / Mechanics and Mechanical Engineering. 2019. Vol. 23(1). P. 277 – 286. DOI: 10.2478/mme-2019-0037
- Тимошенко С. П. История науки о сопротивлении материалов (С краткими сведениями из истории теории упругости и теории сооружений). — М.: ГИТТЛ, 1957. — 536 с.
- Малинин Н. Н. Кто есть кто в сопротивлении материалов. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2000. — 248 с. ISBN 5-7038-1326-3
- Работнов Ю. Н. Механика деформируемого твердого тела. Изд. 2-е. — М.: Наука, 1988. — 712 с.
- Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела. М. – Л.: Гостехиздат, 1950. — 300 с.
- Лехницкий С. Г. Кручение анизотропных и неоднородных стержней. — М.: Наука, 1971. — 240 с.

- Поляков В. Н., Жигун И. Г. Контактная задача для балок из композиционных материалов / Механика полимеров. 1977. № 1. С. 63 – 74.
- Михеев В. П., Муранов А. Н., Гусев С. А. Экспериментальное определение модуля межслойного сдвига слоистых углепластиков / Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 4(140). С. 46 – 50.
- 24. Жигун В. И., Плуме Э. З., Муйжниекс К. И., Краснов Л. Л. Простые и надежные методы определения модулей сдвига конструкционных материалов / Механика композиционных материалов и конструкций. 2019. Т. 25. № 4. С. 473 – 491. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2019.25.04.473 491.02
- 25. Жигун В. И., Плуме Э. З., Муйжниекс К. И., Краснов Л. Л. Универсальные методы определения модулей сдвига композиционных материалов / Механика композиционных материалов и конструкций. 2020. Т. 26. № 3. С. 313 326. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2020.26.03.313\_326.02
- 26. Дударьков Ю. И., Лимонин М. В. Определение напряжений поперечного сдвига в слоистом композите / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 2. С. 44 53. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-2-44-53
- 27. Фирсанов В. В. Расчетные модели изгиба балки с учетом деформации сдвига / Механика композиционных материалов и конструкций. 2020. Т. 26. № 1. С. 98 – 107. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2020.26.01.098 107.06
- 28. Гусейнов К., Сапожников С. Б., Кудрявцев О. А. Особенности испытаний на трехточечный изгиб для определения межслойного модуля сдвига слоистых композитов / Механика композитных материалов. Т. 58. № 2. С. 223 240. DOI: 10.22364/mkm.58.2.01

#### REFERENCES

- Vasiliev V. V. Mechanics of Constructions from Composite Materials. — Moscow: Mashinostroenie, 1988. — 272 p. [in Russian].
- Polilov A. N. Etudes on the Mechanics of Composites. Moscow: Fizmatlit, 2015. 320 p. ISBN 978-5-9221-1617-6 [in Russian].
- Polilov A. N., Tatus' N. A. Experience Nature as a Basis for Building Strong Composite Structures / Vestn. MGSU. 2021. Vol. 16. N 9. P. 1191 – 1216 [in Russian]. DOI: 10.22227/1997-0935.2021.9.1191-1216
- Mileiko S. T., Kolchin A. A., Galyshev S. N., et al. New Metal Matrix Composites in Institute of Solid State Physics of RAS / Kompoz. Nanostr. 2020. Vol. 12. N 3(47). P. 88 – 100 [in Russian]. DOI: 10.36236/1999-7590-2020-12-3-88-100
- Flora F., Pinto F., Meo M. Manufacturing and Characterisation of a New Thermal Pre-Stressed Carbon Fibre-Reinforced Lattice Core for Sandwich Panels / Journal of Composite Materials. 2022. N 56(8). P. 1233 – 1254. DOI: 10.1177/00219983211021659
- Polilov A. N., Khokhlov V. K. Calculation Criterion for the Strength of Composite Beams in Bending / Mashinovedenie. 1979. N 2. P. 53 – 57 [in Russian].
- Olegin I. P., Burnysheva T. V., Laperdina N. A. Determination of the Effective Stiffness of a Unidirectional Layer by the Finite Element Method and Approximate Formulas / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 3. P. 40 – 50 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-40-50
- Kriven G. I., Lykosova E. D. Strength Analysis of Fiber Composites Modified with Various Nanofibers in the Case Of Pure Shear Along the Fiber / Mekh. Kompoz. Mater. Konstr. 2021. Vol. 27. N 1. P. 125 – 142 [in Russian]. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2021.27.01.125\_142.09
- 9. Oleinikov A. I. Strength Criterion Variants of Polymeric Uni-
- directional Composites by Inter-Fibre Fracture Conditions with there is a Transverse Compression / Prikl. Matem. Mekh. 2022. Vol. 86. N 2. P. 223 – 234 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0032823522020102
- Sieberer S., Savandaiah C., Leßlhumer J., Schagerl M. Shear Property Measurement of Additively Manufactured Continuous Fibre Reinforced Plastics by in-Plane Torsion Testing /

Additive Manufacturing. 2022. Vol. 55. 102805. DOI: 10.1016/j.addma.2022.102805

- Tarnopolsky Yu. M., Kintsis T. Ya. Methods for Static Testing of Reinforced Plastics. 3<sup>rd</sup> edition. — Moscow: Khimiya, 1981. — 271 p. [in Russian].
- Paimushin V. N., Gazizullin R. K., Shishov M. A. Flat Internal Buckling Modes of Fibrous Composite Elements under Tension and Compression at the Mini- and Microscale / Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. 2019. Vol. 60. N 3. P. 548 – 559. DOI: 10.1134/S0021894419030180
- Merzkirch M., Foecke T. Investigation of the Interlaminar Shear Properties of Fiber-Reinforced Polymers via Flexural Testing Using Digital Image Correlation / Materials Performance and Characterization. 2020. Vol. 9(5). DOI: 10.1520/MPC20190206
- Merzkirch M., Foecke T. 10° off-Axis Testing of CFRP Using DIC: A Study on Strength, Strain and Modulus / Composites Part B: Engineering. 2020. Vol. 196. 108062. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108062
- Polilov A. N. Experimental Mechanics of Composites. Textbook for Technical Universities. 2<sup>nd</sup> edition. — Moscow: MSTU im. N. E. Baumana, 2018. — 375 p. [in Russian].
- Banat D. Load-Carrying Capacity of the GFRP and CFRP Composite Beams Subjected to Three-Point Bending Test — Numerical Investigations / Mechanics and Mechanical Engineering. 2019. Vol. 23(1). P. 277 – 286. DOI: 10.2478/mme-2019-0037
- Timoshenko S. P. History of Strength of Materials. McGraw-Hill, 1953. — 452 p.
- Malinin N. N. Who is Who in Strength of Materials. Moscow: MSTU im. N. E. Baumana, 2000. 248 p. ISBN 5-7038-1326-3 [in Russian].
- Rabotnov Yu. N. Mechanics of a Deformable Solid Body. 2<sup>nd</sup> edition. — Moscow: Nauka, 1988. — 712 p. [in Russian].

- Lekhnitsky S. G. Theory of Elasticity of an Anisotropic Body. — Moscow – Leningrad: Gostekhizdat, 1950. — 300 p. [in Russian].
- Lekhnitsky S. G. Torsion of Anisotropic and Inhomogeneous Rods. — Moscow: Nauka, 1971. — 240 p. [in Russian].
- Polyakov V. N., Zhigun I. G. Contact Problem for Composite Beams / Mekh. Polimerov. 1977. N 1. P. 63 – 74 [in Russian].
- Miheev V. P., Muranov A. N., Gusev S. A. Experimental Definition of the Module of Interlayered Shift of the Layred Carbon Fibre Reinforced Plastic / Konstr. Kompoz. Mater. 2015. N 4(140). P. 46 – 50 [in Russian].
- Zhigun V. I., Plume E. Z., Mujzhnieks K. I., Krasnov L. L. Simple and Reliable Methods for Determining the Shear Moduli of Structural Materials / Mekh. Kompoz. Mater. Konstr. 2019. Vol. 25. N 4. P. 473 – 491 [in Russian]. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2019.25.04.473 \_491.02
- Zhigun V. I., Plume E. Z., Mujzhnieks K. I., Krasnov L. L. Universal Methods for Determining the Shear Modules of Composite Materials / Mekh. Kompoz. Mater. Konstr. 2020. Vol. 26. N 3. P. 313 – 326 [in Russian]. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2020.26.03.313 326.02
- Dudarkov Y. I., Limonin M. V. Determination of the transverse shear stress in layered composites / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 2. P. 44 – 53 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-2-44-53
- Firsanov V. V. Computational Models of Beam Bending Taking into Account Shear Deformation / Mekh. Kompoz. Mater. Konstr. 2020. Vol. 26. N 1. P 98 – 107 [in Russian]. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2020.26.01.098 107.06
- Guseinov K., Sapozhnikov S. B., Kudryavtsev O. A. Features of Three-Point Bending Tests for Determining out-of-Plane Shear Modulus of Layered Composites / Mechanics Of Composite Materials. 2022. Vol. 58. N 2. P 155 – 168. DOI: 10.1007/s11029-022-10020-7

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-70-79

## PROBABILITY OF FAILURE OF A PIPE EXPOSED TO SEISMIC DISPLACEMENT AND INTERNAL PRESSURE

### © Jean-Pierre Ahonsu Komla, Guy Pluvinage\*, Julien Capelle

LEM3 - ENIM - University of Lorraine, 57070, Metz, France; \*e-mail: pluvinage.guy@orange.fr

Received August 29, 2022. Revised August 29, 2022. Accepted October 2, 2022.

The failure probability and the reliability index have been determined for a pipe submitted to internal pressure, exhibiting a corrosion defect, embedded in a soil with a ground reaction, and underwent the displacement due to seismic activity. Results are obtained by computing the condition of failure: strain demand higher than strain resistance which is typically the Strain Based Design (SBD) basis. From the probabilistic point of view, this condition results in the overlay of the two probability distributions, namely, demand and resistance. An analytical method is proposed to compute the common area between the strain demand and resistance distribution and then to get the probability of failure. The strain demand is assumed to follow a power-law distribution and the strain resistance is a Normal one. The strain demand is computed assuming that the probability density of seismic waves follows a Gutenberg – Richter distribution law. This simple method is also used to predict the failure probability of different reference periods or seismic zone. It is also used to examine the influence of the coefficient of variation of the strain resistance distribution when using vintage pipe steels.

**Keywords:** pipe; defects; seismic displacement; internal pressure; probability of failure; strain based design; safety factor.

#### Introduction

The failure risk assessment can be done in two ways, one determinist and the second probabilistic. In a deterministic approach, one compares the safety factor to a prescribed value. For a probabilistic one, the failure probability is compared to a conventional value. The safety factor is defined as the ratio of the resistance and the demand.

A more precise definition depends based on the stress-based design (SyBD) or strain-based design (SBD) [1, 2].

For a stress-based design, the safety factor is defined as the ratio of the yield stress  $\sigma_y$  and the stress demand  $\sigma_d$ . For SBD, the safety factor is the



**Fig. 1.** Schema of the principle of stress-based design (SyBD) and strain-based design (SDB): yield stress  $\sigma_{y}$ , stress demand  $\sigma_d$ , strain demand  $\varepsilon_d$ , and ultimate strength  $\varepsilon_{ul}$ 

ratio of the ultimate strain and the strain demand as illustrated in Fig. 1.

For a probabilistic approach, either SyBD or SBD, the safety factor is defined from the statistical distribution of the resistance and the demand more precisely as the ratio of the mean value of the resistance  $\mu_R$  and the mean value of the demand  $\mu_d$ :

$$f_s = \mu_R / \mu_d. \tag{1}$$

The prescribed value of the safety factor is generally  $f_s = 2$  for SyBD. The earliest information about the use of this value is given in the code of Hammurabi (Codex Hammurabi). The best preserved ancient law code was created in 1760 bc in ancient Babylon. It was enacted by the sixth Babylonian king, Hammurabi. The text covers the bottom portion of a basalt stele with the laws written in cuneiform script. It contains a list of crimes and their various punishments, as well as settlements for common disputes and guidelines for citizen conduct. It is mentioned that an architect, who built a house that collapsed on its occupants and caused their deaths, is condemned to capital punishment. In addition, it is noted that "when a stone is necessary to build a palace, the architect has to plan to use two stones." This was the first information about the value of 2 for the safety factor.


Fig. 2. Definition of the probability of failure

In codes that specifically allow strain-based design (DNV 2000, DNV-OS-F101 [3] ASME B31 [4], CSA Z662 [5] AND API 1104 [6]), the safety factor is a deterministic one  $f_{s,det}$  and generally established by expert judgments. Table 1 gives the deterministic safety factors according to the safety classes for tension.

For failure risk, the admissible probability  $P_{f,ad}$  has to be less than a conventional value which depends on the types of risk and equipment. If there is no human risk  $P_{f,ad} = 10^{-4}$ , with human risk  $P_{f,ad} = 10^{-5}$  and for nuclear components  $P_{f,ad} = 10^{-6}$ . This conventional value is a compromise between the cost and the risk [7]. For pipes, the traditional value is  $P_{f,ad} = 10^{-5}$ .

The resistance (R) and the demand (d) functions involve random variable (s) with different density probability distribution functions (PDF). One assumes that the resistance (R) and the demand (d) are independent variables with respective PDF  $p_d$  and  $p_R$ . The failure probability is represented by the overlay of these PDFs as indicated in Fig. 2 [8].

A reliability index is an attempt to quantitatively assess the reliability of a system using a single numerical value. The set of reliability indices varies depending on the field of engineering, and multiple different indices may be used to characterize a single system. The loss of load probability (LOLP) reflects the probability of the demand exceeding the capacity in a given interval of time (for example, a year) before any emergency measures are taken. It is defined as a percentage of time during which the load on the system exceeds its capacity.

If X is the performance of interest and if X is a Normal random variable, the failure probability is computed by  $P_f = \Phi(-\gamma)$ ,  $\gamma$  is the reliability index. When X is a nonlinear function of n normal random variables  $(X_1, ..., X_n)$ , then the preceding formula can be generalized, with some approximation. One uses a nice property of the reliability index,



**Fig. 3.** USACE (1997) guidelines for reliability index and the corresponding probability of failure [10]

to be the shortest distance of the origin to the failure region. This value is computed in FORM and SORM methods [9].

USACE [10] made specific recommendations on target reliability indices in geotechnical and infrastructure projects, Fig. 3.

When additional and accidental loading generated by either permanent or transient ground deformation are superimposed on the internal pressure of a gas or oil pipe, large stresses and strains are produced in the pipe wall. Seismic activity, soil subsidence, slope instability, frost heave, thermal expansion and contraction, landslides, pipe reeling, pipe laying, and other types of environmental loading can be caused by these additional loadings. In these cases, the stresses and strains exceed the proportional limit. For such loading cases, the Strain Based Design (SBD) is the most appropriate one [1].

Displacements due to seism are obtained from Eurocode 8 [11] which gives these displacements as a function of the criticality of the seismic zone on the Richter scale. The distribution of the seism amplitude is given by a distribution of Gutenberg – Richter [12]. The Gutenberg – Richter law (GR law) expresses the relationship between the magnitude and total number of earthquakes in any given region and period.

In this paper, the probability of failure of a pipe submitted to stochastic displacements due to a seism is calculated according to the method of overlapping the demand and the resistance distribution. This pipe exhibits a corrosion defect which is for a conservative reason, considers a semi-ellipti-

**Table 1.** Safety factors according to the safety classes

Strain safety		Class	
factor	Low	Normal	High
Safety class	1.5	2	3

Table 2. Chemical composition of API 5L X60 steel

Additives	Ċ	Si	Mn	Р	S	V	Nb	Ti
%	0.16	0.45	1.65	0.020	0.010	0.07	0.05	0.04

cal defect. This defect is considered a stress concentrator. Therefore a local approach is necessary and the strain resistance is considered as the local effective critical strain  $\varepsilon_{ef,c}$ . The effective critical strain takes into account the sensitivity of the critical strain to stress triaxiality  $\beta$  and Lode angle  $\theta_l$  according to the Wierzbicki and Xue [13] model. The distribution of this local critical strain is assumed to follow a Normal distribution. The demand distribution is assumed to follow the French "low" GR distribution.

The two distributions (the local strain demand and the local strain resistance) allow computing the probability of failure and reliability index according to the seismic zone. The influence of the coefficient of variation of the resistance distribution particularly for vintage pipe steels and the expected life duration of the pipeline is also studied.

# Effective critical strain according to Wierzbicki and Xue model [10]

It has been seen that failure resistance is sensitive to stress triaxiality  $\beta$  [14 – 19] and Lode angle  $\theta_l$  [20 – 22]. The influence of stress triaxiality and Lode angle is taken into account in the Mohr – Coulomb (MMC) fracture criterion [23]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ef,c}\left(\beta,\theta_{l}\right) &= \frac{C_{0}}{C_{2}} \left[ C_{3} + \frac{\sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} \left(1 - C_{3}\right) \sin \frac{\pi \theta_{l}}{6} \right] \times \\ &\times \left[ \sqrt{\frac{1 + C_{1}^{2}}{3}} \cos \frac{\pi \theta_{l}}{6} + C_{1} \left(\beta + \frac{1}{3}\right) \sin \frac{\pi \theta_{l}}{6} \right], \end{aligned} \tag{2}$$

where  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , and  $C_3$  are material constants. Here, the influence of  $\beta$  and  $\theta_l$  on effective failure



Fig. 4. Geometry of the DENT specimens

strain  $\varepsilon_{ef,c}$  is more simply described according to the Wierzbicki and Xue model [13]:

$$\varepsilon_{efc}(\beta,\,\theta_l) = \varepsilon_R^0 \mu_\beta(\beta) \mu_{\theta_l}(\theta_l), \tag{3}$$

 $\epsilon_R^0$  is the reference strain, i.e., the strain resistance for a stress triaxiality and a Lode angle equal to zero ( $\beta = 0$ ;  $\theta_l = 0$ ). The strain dependence to stress triaxiality  $\mu_{\beta}(\beta)$  is given by:

$$\mu_{\beta}(\beta) = Be^{-C\beta},\tag{4}$$

B and C are material constants. The strain dependence to Lode angle and is represented by equation [13]:

$$\mu_{\theta_l}(\theta_l) = \delta + (1 - \delta) \left( \frac{6|\theta_l|}{\pi} \right)^k, \tag{5}$$

δ is a material constant defined by the ratio of the fracture strain between generalized shear  $θ_l = π/2$  and generalized tension ( $θ_l = 0$ ) subjected to the same hydrostatic pressure.

In the following, the API 5L X60 steel pipe is studied. Table 2 shows the chemical composition of this steel. It is composed of 0.16% carbon and several alloying elements, such as titanium and niobium.

The API 5L X60 steel pipe has yield stress  $\sigma_y = 510$  MPa, an ultimate strength  $\sigma_{ul} = 610$  MPa and a failure elongation A% = 29.1%. The constants *B*, *C*, and *k* of the Wierzbicki and Xue model [13] have been determined from tensile tests on tensile notched specimens and shear tests on smooth specimens (parameter  $\delta$ ).

Four tensile tests have been performed on Double Edge Notch Tensile (DENT) specimens with different notch radius [0.1; 0.25; 0.5; 0.75 mm]. The geometry of specimens is reported in Fig. 4. Elongations at failure of the DENT specimens are reported in Table 3 (mean values of three identical tests).

**Table 3.** Results of fracture tests on DENT specimensmade in API 5L X60 steel pipe

Notch radius, mm	Failure elongation, %	Stress triaxiality
0.75	1.87	0.80
0.5	1.98	0.82
0.25	2.08	0.89
0.1	2.40	0.98



Fig. 5. Geometry of the pure shear specimen

Equation (4) is written with fitted values of parameters C and B:

$$\mu_{\beta}(\beta) = 7.8e^{-1.38\beta}.$$
 (6)

One notes that the value of parameter C = 1.38 is close to the value generally found in literature as C = 1.50 [13, 14].

The material constant  $\delta$  from equation (5) is obtained from two tests, namely, a shear and a tensile test. The first test gives shear elongation at failure  $\varepsilon_{f,s}$ , and the second one gives tensile elongation at failure  $\varepsilon_{f}$ . The  $\delta$  parameter is given by the ratio of these two failure elongations:

$$\delta = \varepsilon_{f,s}/\varepsilon_f$$
.

The geometry of the pure shear specimen is given in Fig. 5. The values of  $\varepsilon_{f,s}$ ,  $\varepsilon_f$  (%), and  $\delta$  parameter are given in Table 4.

Equation 3 with k = 1 (equation (5)) is used to compute the effective strain resistance  $\varepsilon_{ef,c}(\beta, \theta_l)$ . The elongation at failure in tension  $\varepsilon_f$  is a particular case of effective strain resistance

$$\varepsilon_f = \mu_R(\beta = 0.33, \theta_l = 0) = 29.1\%.$$
 (7)

This value gives the reference strain resistance  $\varepsilon_B^0 = 16.22\%$ .

# Strain demand distribution of a pipe submitted to internal pressure and seismic loading

A pipe made in steel API 5L X60 with a diameter of 610 mm and a thickness of 11 mm is completely embedded in soil with a ground reaction coefficient of 100  $MN/m^3$  (Fig. 6).

This pipe is submitted to two actions: a 70 bars internal pressure and stochastically local seismic displacement. This displacement is a power function on seism amplitude M (Richter scale) according to [24]:

$$\Delta = 10^{-(4.8 + 0.69M)}.$$
(8)

The pipe is clamped at an arbitrary distance of 13 m and the local displacement is assumed to be superimposed at an equal distance between two clamped ends. The pipe exhibits a corrosion defect at 3 o'clock. This defect is considered as a semi-elliptical crack size of depth d = 0.55 mm and



Fig. 6. Embedded pipe in soil with a ground reaction coefficient of 100  $MN/m^3$ 

aspect ratio c/e = 18.5/31 = 0.59, where *c* is the defect semi-axis width and *e* is the defect semi-axis length.

The local strain resulting from this displacement is computed by the Finite Elements method using Abaqus software. The pipe and the defect are meshing with 3D hexaedric elements Fig. 7.

The stress-strain behavior of the material is assumed to be elastic-plastic. It is obtained from a tensile test and presented as the true stress-strain curve (Fig. 8).

Figure 9 shows an example of the strain distribution ahead of the corrosion defect where the local strain is plotted versus the distance ahead of the defect tip. The effective local strain is obtained from the Volumetric Method (VM) procedure [25] from this strain distribution. Using the VM procedure, the effective distance  $X_{ef}$  is determined at the position where the relative stress gradient is minimum. The corresponding value on the strain distribution is the local strain demand according to the concept of the effective strain criterion. This concept assumed that the effective strain is not the maximum strain because the process zone cannot be reduced to one point.

Table 4. Results of shear and tensile test and value of  $\delta$ 

ε <sub>f,s</sub> , %	ε <sub>f</sub> , %	δ
6.38	29.1	0.23



Fig. 7. Meshing in the zone near the crack-like defect



Fig. 8. The true stress-strain curve of API5LX60 pipe steel



**Fig. 9.** Local strain distribution for a pipe displacement of 9 mm corresponding to a seismic wave of amplitude M = 4

The seismic distribution is described by the Gutenberg – Richter (GR) [12] distribution according to the following equation:

$$N(M) = 10^{a - bM},\tag{9}$$

where N(M) is the number of seismic waves of M amplitude during the observation time (one year).

 Table 5. Parameters of the GR seismic distribution in the considered seismic zone [24]

a	b	$M_{ m max}$
0.80	0.60	6.4



Fig. 10. Displacement distribution due to seismic waves  $N = f(\Delta)$ 



Fig. 11. Strain demand distribution due to seismic waves  $N(M) = f(e_d)$ 

The GR distribution law is valid for  $M < M_{\text{max}}$ , where  $M_{\text{max}}$  is the maximum seism amplitude for the considered seismic zone. The parameters of the seismic distribution are given in Table 5.

Figure 10 reports the number of seismic waves of *M* amplitude versus the corresponding displacement  $N(\Delta) = f(\Delta)$  according to the parameters of Table 5 and equation (9):

$$N(M) = f(\Delta) = 0.19\Delta^{-0.89}.$$
 (10)

Figure 11 reports the number of seismic waves of M amplitude versus the local strain demand  $N(M) = f(\sigma_d)$ :

$$N(M) = 0.22\varepsilon_{d}^{-0.92}.$$
 (11)

The strain demand distribution due to seismic waves  $\varepsilon_d = f(M)$  is represented by a power distribution with mean value  $\mu_d = 3.16\%$  and standard deviation  $\sigma_d = 3.95\%$ .

## Distribution of the strain resistance

Ten tensile tests have been performed on tensile specimens made with API 5L X60 pipe steel. Results of failure elongation  $\varepsilon_f$  are presented in Table 6.

According to the value of kurtosis and skewness, the assumption of a Normal distribution is justified. The coefficient of variation of elongation to failure  $COV_{\varepsilon_f} = 0.18$  is higher than those of yield stress  $COV_{\sigma_y} = 0.05$ .

The strain resistance  $\varepsilon_R$  is derived from the distribution of failure elongation in tension with a triaxiality  $\beta = 0.33$  and a Lode angle  $\theta_l = 0$ :

$$\varepsilon_f = \varepsilon_R(\beta = 0.33, \, \theta_l = 0). \tag{12}$$

The strain resistance  $\varepsilon_R$  is computed for a current stress triaxiality  $\beta^*$  which is reported in Fig. 12 versus the displacement  $\Delta$ . The strain resistance is associated with the studied component and is not a material characteristic. Therefore, it is necessary to compare the strain demand and the strain resistance with the same triaxiality and Lode angle. According to the model of Wierzbicki and Xue [13], the ratio of strain resistance in tension under  $\beta^*$  triaxiality is equal to:

$$\frac{\varepsilon_R \left(\beta = 0.33\right)}{\varepsilon_R \left(\beta = \beta^*\right)} = \frac{\mu_\beta \left(\beta = 0.33\right) \mu_{\theta_l} \left(\theta_l, t\right)}{\mu_\beta \left(\beta = \beta^*\right) \mu_{\theta_l} \left(\theta_l^*\right)}.$$
 (13)

The Lode angle in tension is equal to zero and the current Lode angle  $\theta_l^*$  is close to zero. Therefore, we assume that the Lode angle correction is close to 1.

One notes that in the displacement range [20 – 90 mm] the stress triaxiality is practically constant with an average value  $\beta^* = 0.87$ . The correction factor is

$$\varepsilon_{R,\beta=\beta^*} = \varepsilon_{R,\beta=0.33} \frac{\exp(-C\beta^*)}{\exp(-0.33C)}$$
(14)

with C = 1.38. The value of the average correction is 0.47. The statistical parameters of the strain resistance distribution for the studied case are reported in Table 7.



Fig. 12. Evolution of the current stress triaxiality  $\beta^*$  versus displacement  $\Delta$ 

## **Probability of failure**

The difference between the strain demand and the strain resistance represents the failure boundary function (FBF) g(d, R). This FBF is given by

$$g(d, R) = d(\varepsilon_d) - R(\varepsilon_R), \qquad (15)$$

 $d(\varepsilon_d)$  represents the strain demand and  $R(\varepsilon_R)$  is the strain resistance. The resistance (R) and the demand (d) functions involve random variable(s) with different probability density distribution functions (PDF). One assumes that the resistance (R) and the demand (d) are independent variables with respective PDF  $p_d$  and  $p_R$ . The failure probability is represented by the overlay of these PDFs as indicated in Fig. 13. The probability of failure is given by:

$$P_{f}[d > R] = \int_{d-R>0}^{R} p_{d,R}(d,R)d(d)dR,$$
 (16)

 $p_{d,R}(d,R)$  represents the joint density probability distribution function. In another way the probability of failure  $P_f$  is given by the following condition:

$$P_f = P(g < 0).$$
 (17)

The joint density probability distribution function  $p_{d,R}$  has a mean value  $\mu_g$  and a standard deviation  $\sigma_g$  with:

$$\mu_g = \mu_R - \mu_d, \tag{18}$$

 $\mu_R$ ,  $\mu_d$  are the mean values of the resistance and demand distributions, respectively. The standard de-

 Table 6. Statistical distribution parameters of elongation to failure of API5L X60

Mean, %	Standard deviation, $\%$	Kurtosis	Skewness	COV	Number of specimens
29.03	5.26	-1.79	0.059	0.18	10

**Table 7.** Statistical distribution parameters of strain resistance  $\varepsilon_{R, \beta = \beta^*}$  of API5L X60

Mean, %	Standard deviation, %	COV	Number of specimens	Kurtosis	Skewness
11.58	4.43	0.396	10	-1.21	$2.75 imes10^{-15}$



Fig. 13. Failure probability

viation of joint density probability distribution function  $\sigma_g$  is given by:

$$\sigma_g = \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_d^2}, \qquad (19)$$

 $\sigma_R$  and  $\sigma_d$  are the standard deviations of the resistance and demand distribution, respectively. The reliability index is defined as the ratio:

$$\gamma = \frac{\mu_g}{\sigma_g} = \frac{\mu_R - \mu_d}{\sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_d^2}}.$$
 (20)

Several methods are used for assessing the probability of failure and reliability index. The Monte-Carlo method and the first and second-order reliability methods (FORM and SORM) require derivation of the limit state function. Here, a simple analytical method is proposed assuming that the resistance (R) and the demand (d) density probability functions are represented by simple functions:

$$P_{f}[g \le 0] = P[R - d \le 0] = \iint_{R < d} P_{d,R}(R,d) dRd(d) =$$
$$= \iint_{R < d} P_{R}(R) P_{d}(d) dRdd, \qquad (21)$$
$$P_{a} = \iint_{R < d} P_{n}(R) P_{a}(d) dRdd =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{R} P_{R}(R) dR \right] P_{d}(d) dd, \qquad (22)$$

$$P_f = \int_{-\infty}^{+\infty} P_R(R) P_d(d) \mathrm{d}d.$$
(23)

The cumulative probability  $P_R$ :

$$P_R(R) = P(R < d). \tag{24}$$

$$P_{f} = \iint_{\substack{R < d \\ m < d}} P_{R}(R) P_{d}(d) dR dd =$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{r}^{+\infty} P_{d}(d) dR \right] P_{R}(dR) dd, \qquad (25)$$

$$P_{f} = \int_{-\infty}^{R} [1 - P_{d}(R)] P_{R}(R) dR.$$
 (26)

The cumulative probability  $P_d$ :

$$P_d(R) = P_d(d \le R) = 1 - P_d(d > R), \qquad (27)$$

$$P_d(\varepsilon_d) = \eta \varepsilon_d^{-\lambda}, \ P_d(R) = 1 - \frac{\eta R^{1-\lambda}}{1-\lambda}, \tag{28}$$

 $\eta$  and  $\lambda$  are the parameters of the strain demand distribution. The probability of failure is given by the following equations

$$P_{f} = \int_{0}^{R} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\eta R^{1-\lambda}}{1-\lambda} \right) \right] P_{R}(R) dR, \qquad (29)$$

$$P_{f} = \int_{0}^{+\infty} 1 - \left(1 - \frac{\eta R^{1-\lambda}}{1-\lambda}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{R}}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{R-\mu_{R}}{\sigma_{R}}\right)^{2}} dR.$$
 (30)

Equation (30) has been computed using parameters given in Table 7. The GR distribution is limited to  $M_{\text{max}}$  ( $M_{\text{max}} = 6.2$  in our case). The corresponding strain demand is so high that an infinite boundary has been chosen. Values of parameters of equation (30) and the probability of failure are given in Table 8. The failure probability is high when it is compared with recommended values for pipes  $P_f < 10^{-5}$ . Therefore, a maintenance operation is necessary to repair the corrosion defect. The high values of the failure probability are explained by the intensity of the GR distribution which corresponds to a low seismic zone associated with a severe defect. This defect is considered as not admissible with traditional defect assessment and a deterministic safety factor less than 2.

Table 8. Values of parameters of equation (30) and the probability of failure

$\mu_R$	$\sigma_R$	λ	η	$P_{f}$
0.115	0.044	0.616	0.0007	$1.8 imes10^{-4}$

 Table 9. Values of parameters of equations (31) and (32), reliability index and safety factor are given from a new definition

$\mu_R, \%$	$\mu_{d,0.5}$ , %	$\sigma_R, \%$	$\sigma_d, \%$	¥*	$f_s^*$
11.30	3.165	4.47	3.95	1.36	3.57

Table 10. Values of parameters of equations (31) and (32), reliability index and safety factor from clean and vintage steels

Steel	$\mu_R$ , %	$\mu_{d, \ 0.05}$ , %	$\sigma_R$ , %	$\sigma_d, \%$	Υ*	$f_s^*$
Clean	11.30	3.165	4.47	3.95	1.36	3.57
Vintage	11.30	3.165	5.36	3.95	1.22	3.57

# Safety factor

The safety factor  $f_s$  [7] is for a stress-based design, generally it is defined by:

$$f_s = \mu_R / \mu_d. \tag{31}$$

The following ratio give the reliability index y:

$$\gamma = \frac{\mu_R - \mu_d}{\sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_d^2}}.$$
(32)

The values of the mean and standard deviation for the demand and the resistance are reported in Table 9.

One notes that the definition of the safety factor (equation (31)) has been established for two Normal distributions and stress-based design. In our case, we compare a Normal distribution with a non-symmetric GR distribution with very high  $COV (COV_d = 1.41)$ . For this reason, Equation (31) is modified by using the median  $\mu_{d,0.5}$  (%). The value of  $\mu_{d,0.5}$  is reported also in Table 9

$$f_s = \mu_R / \mu_{d,0.5}. \tag{33}$$

The value of the safety factor is high and associated with a low probability of failure  $P_f =$ = 1.8 × 10<sup>-4</sup>. The value of the reliability index  $\gamma^*$  is compared with the value which is given by USACE guidelines for the reliability index [10]. One notes that the situation is between "poor" and "unsatisfactory." This means that the defect must be repaired during a maintenance operation.

# Discussion

Influence of the COV of the pipe steel. It is now admitted that the scatter of material properties is also a material property. This scatter is appreciated with the Coefficient of Variation (COV) which is the ratio of the standard deviation and the mean. The COV depends on the studied property of the material. For example, for the pipe steel API5L X60, the COV associated with the elongation of failure is higher than the one associated with yield stress  $COV_{\varepsilon_f} = 18\% > COV_{\sigma_y} = 5\%$ . The COV

strongly correlates with the microstructure i. e the grain size and the inclusions content. This is the reason that for a vintage pipe steel, the  $COV_{\sigma_y}$  is generally more than two times the value of those of recent and clean pipe steel. The reliability index and the safety factor has been computed using equations (31) and (32) assuming that the standard deviation of a vintage API5L X60 steel is 20% higher than the value of the same clean steel. In this study, the COV of the strain resistance distribution for the vintage pipe steel API5L X60 is  $COV_R = 0.39$ .

Results are presented in Table 10. One notes a decrease in the reliability index (10%), but the safety factor is unchanged. Therefore, the reliability index associated with the probability of failure is a better representation of the criticality of the situation than the deterministic safety factor.

Influence of the reference period. As indicated in equation (34), the probability distribution of the strain demand follows a power-law:

$$P_d(\varepsilon_d) = \eta \varepsilon_d^{-\lambda}, \tag{34}$$

 $\eta$  and  $\lambda$  the parameters of the strain demand distribution and have been established for a reference period of one year. Assuming that the occurrence of a seismic wave with a magnitude greater than M is proportional to the reference period, the parameter  $\eta$  is proportionally modified for the reference period 10 years and 50 years, and the  $\lambda$  parameter is kept constant, (fifty years is the traditional reference period for a pipe). The probability of failure is computed for the three reference periods (1, 10, and 50 years) and the results are reported in Table 11.

One notes a very strong increase in the failure probability with the increase of the reference period. One concludes the strong necessity of periodic maintenance and repair operations when a pipe is located in a seismic zone.

Influence of seismic zone. France is divided into 4 seismic zones (very low, low, moderate and average) as indicated in Fig. 14. The GR distribution (equation (34)) is different according to the seismic zone. The corresponding GR distribution



Fig. 14. Seismic zones in France

parameters are reported in Table 12. The studied case corresponds to a "low "seismic zone.

The failure probability for the studied pipe (defect + internal pressure) is sensitive to the seismic zone and only the "very low" seismic zone satisfies the criterion  $P_f < 10^{-5}$ .

# CONCLUSION

Strain Based design is based on a comparison of strain demand and resistance and takes into account material strain hardening. The probability of failure consists to compute the common area of the strain demand and resistance distributions.

A qualitative approach consists also to compute the reliability index (RI) from formulae that incor-

**Table 11.** Parameters of equation (35) and probability of failure for 3 reference periods

Reference period	λ	η	$P_{f}$
1 year	0.62	0.00077	$1.8  imes 10^{-4}$
10 years	0.62	0.0076	$1.7 imes10^{-3}$
50 years	0.62	0.039	$10^{-2}$

**Table 12.** Parameters of equation (34) and the probability of failure for 4 seismic zones for the studied pipe

Seismic zone	λ	η	$P_{f}$
Very low	0.93	$3.87 imes10^{-5}$	$9.8 imes10^{-5}$
Low	0.62	0.00077	$1.8 imes10^{-4}$
Moderate	0.76	0.0041	$2.1 imes10^{-3}$
Average	0.81	0.006	$4.3 imes10^{-3}$

porate the mean and standard deviation of strain demand and resistance. An acceptable value of RIis given by the probabilistic Model Code (PMC) and is over 3 for a reference period of 50 years. The analytic tool is based on a simple method and the strain demand distribution has been fitted by a simple power function.

In the studied case, the reliability index is between poor and unsatisfactory (1.36), but the loading conditions are severe, however, the seismic distribution is classified as "low," and the corrosion defect is classified as acceptable according to the criterion of fracture mechanics. The proposed tool for probabilistic SBD can be used for the less severe situations.

Improvement of the method can be done using FORM and SORM methods with a loss of simplicity.

## REFERENCES

- Pluvinage G. Pipe defect assessment made by strain-based design / Sci. Technol. Oil Oil Prod. Pipeline Transp. 2019. Vol. 9. N 1. P. 67 – 75.
- Kelil Taieb, Amara Mouna, Hadj Meliani Mohammed, Nasser Muthanna Bassam Gamal, Pluvinage G. Assessment of API X65 steel pipe puffiness by a strain-based design (SBD) approach under bi-axial loading / Eng. Failure Anal. 2019. Vol. 104. P. 578 – 588.
- DNV 2000, DNV-OS-F101 Submarine Pipeline Systems, det Norske Veritas, 2000.
- CSA Z662 Oil and Gas Pipeline Systems, Canadian Standards Association 1999.
- ASME B31.8. Gas Transmission, and Distribution Piping Systems. American Society of Mechanical Engineers. — New York, 2012.
- API RP 1111. Design, Construction, Operation and Maintenance of Offshore Hydrocarbon Pipelines (Limit State Design). — American Petroleum Institute, 1998.
- 7. Pluvinage G. and Sapounov V. Prävision statistique du comportement des matăriaux / Editor CEPADUES, 2006 [in French].
- Matvienko Yu. G. The simplified approach for estimating probabilistic safety factors in fracture mechanics / Eng. Failure Anal. 2020. Vol. 117. Article 104814. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104413

9. Jallouf Salim. Approche probabiliste du dimensionnement

- Sandi Sandi, Approche probabiliste du diffensionnement contre le risque de rupture. — Metz: Thesis University of Metz, 2006 [in French].
- USACE 1997. Risk-based analysis in Geotechnical Engineering for Support of Planning Studies, Engineering and Design US Army Corps of Engineers, Department of Army, Washington, DC, 1997. P. 20314-100.
- EN 1998-4. Eurocode 8: design and dimensioning of structures for their resistance to earthquakes. Part 4: silos, tanks, and pipelines (P06-034: 2007-03, NA: 2008-01), 1998.
- Gutenberg B., Richter C. F. Magnitude and Energy of Earthquakes / Ann. Geofis. 1956. N 9. P. 1 – 15.
- Wierzbicki T., Xue L. Ductile fracture initiation and propagation modeling using damage plasticity theory / Eng. Fracture Mech. 2008. P 3276 – 3293.
- Rice J. R. and Tracey D. M. On the ductile. in triaxial stress fields / J. Mech. Phys. Solids. 1969. Vol. 26. P. 163 – 186.
- Gouair H., Azari Z., Cicliov D et Pluvinage G. Ténacité d'un matériau ductile; un modèle basé sur la distribution locale critique de la deformation / Matér. Techniques. 1995. N 12. P. 7 – 12 [in French].

- Mac Clintock F. A. A Criterion for Ductile Fracture by the Growth of Holes / J. Appl. Mech. 1968. Vol. 35. P. 363.
- Hancock J. W. and Mac Kenzie A. C. On the Mechanisms of Ductile Failure in High-Strength Steels / J. Mech. Phys. Solids. 1976. Vol. 24. P. 47 – 169.
- Dhiab A., Gouair H., Azari Z., Pluvinage G. Dynamic ductile failure of xc18 steel: statistical aspects / Probl. Strength Spec. Publ. 1996. Vol. 96. P 38 – 46.
- Griffith. J. R. and Owen. D. R. An elastic plastic stress analysis for a notched bar in plane strain bending / J. Mech. Phys. Solids. 1971. Vol. 19. P. 419 – 431.
- Barsoum I. and Faleskog J. Rupture mechanisms in combined tension and shear. Experiments / Int. J. Solids Struct. 2007. Vol. 44. P. 1768 – 1786.
- Yingbin Bao, Tomasz Wierzbicki. On fracture locus in the equivalent strain and stress triaxiality space / Int. J. Mech. Sci. 2004. Vol. 46. Issue 1. P. 81 – 98.
- Nahshon K. and Hutchinson J. W. Modification of the Gurson model for shear failure / Eur. J. Mech. A. Solids. 2008. Vol. 27. N 1. P. 1 – 17.
- Paredes M., Wierzbicki T. and Zelenak P. Prediction of crack initiation and propagation in X70 pipeline steel / Eng. Fracture Mech. 2016. Vol. 168. P 92 - 111.
- BRGM Evaluation probabilistique de l'aléa sismique à l'échelle du territoire national — Etape 3-EPAS3, BRGM/RP-50532-FR. 1997. Novembre [in French].
- 25. Pluvinage G. Fatigue and Fracture emanating from notches. Editor Kluwer, 2003 [in French].

# Математические методы исследования Mathematical methods of investigation

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-3-80-86

# THE STRESS-STRAIN CURVE MODEL IN THE FORM OF AN EXTREMAL OF A NON-INTEGRABLE LINEAR VARIATION FORM

# © Natalia Ya. Golovina

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

Received August 25, 2022. Revised September 27, 2022. Accepted October 28, 2022.

The article develops an idea that the stress-strain curve for an arbitrary material is the extremum of some functional. However, for irreversible processes, the using of the principle of stationarity of some functional is incorrect, because due to the dissipation of the deformation process, the possible work of internal forces is non-integrable. Therefore, it is proposed to use the generalized variational principle of L. I. Sedov for modeling the stress-strain curve of elastoplastic materials. A concept of sequential inclusion of certain deformation mechanisms on different segment of the stress-strain curve is proposed. According to this concept, each section of the stress-strain curve must correspond either to the stationary value of the corresponding functional, or to the stationary value of the non-integrated form of variations of the corresponding stress derivatives. The combination of naturally obtained spectra of boundary conditions at the ends of each segment leads to a variation-consistent formulation of the system of boundary and contact conditions of solutions of different differential equations on each segment of stress-strain curve. As a result, it is possible to construct a differentiable stress-strain curve over the entire area of the stress-strain curve definition. The resulting solution, in contrast to the Ramberg - Osgood empirical law, has a strictly liner segment. The obtained mathematical model was tested on experimental data of materials for various industrial purposes. The achieved accuracy of the mathematical model is sufficient for engineering applications.

**Keywords:** Ramberg – Osgood law; empirical stress-strain curves; stress-strain curve as a solution of the ordinary differential equation of the fourth order; stress-strain curves as an extreme of functional; processing of experimental data.

# Introduction

Several empirical models have formulated in the literature that describe the stress-strain curve. One of the most popular models is the Ramberg – Osgood model [1]. This model is popular among scientists involved in modeling the properties of materials [2-21] and among engineers who solve problems of structural design of plastic materials [22-29].

There are two approaches to modeling the properties of elastoplastic materials. The first approach is the compilation of universal curves defined by one formula in the entire range of strains [1, 4-9, 30].

The second approach is to formulate the stress-strain curve as a multilink spline with two [10-18], three [19-21], or four [15] segments.

The Ramberg – Osgood law corresponds to the first approach.

It was shown [11] that the empirical Ramberg – Osgood law has two significant drawbacks limiting its use, both in modeling the properties of materials and in the design of structures from them. First, the modulus of the tangent to the stressstrain curve corresponding to the Ramberg – Osgood law for an engineering curve cannot take on a value of zero at the point of ultimate strength. Therefore, this law is incompatible with the condition of theoretical strength. Secondly, according to the Ramberg – Osgood law, the tangent module is a monotonically decreasing function, and therefore the stress-strain curve has no linear segment.

1. In [11] an alternative empirical model was proposed, which is not defined on the segment  $0 \le \varepsilon' \le 1$ , but on the segment  $\varepsilon_e^* \le \varepsilon^* \le 1$ . On the segment  $0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon_e^*$  postulated strictly linear law:

$$\sigma = \begin{cases} E_e^* \varepsilon^*, 0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon_e^* \\ E_e^* \varepsilon^* - (E_e^* - 1) \left( \frac{\varepsilon^* - \varepsilon_e^*}{1 - \varepsilon_e^*} \right)^{\eta}, \varepsilon_e^* \le \varepsilon^* \le 1. \end{cases}$$
(1)

Here  $\sigma^* = \sigma/\sigma_c$ ,  $\varepsilon^* = \varepsilon/\varepsilon_c$  and  $(\varepsilon_c^*; \sigma_c^*)$  — are the coordinates of the point of ultimate strength of the material on the stress-strain curve. This alternative empirical model is equivalent to the stressstrain curve must be divided into two fundamentally different segments, separated by a characteristic point for each material — point, which is called "proportionality limit" and has coordinates  $(\varepsilon_e^*; \sigma_e^*)$ . The first segment of the stress-strain curve — strictly linear. The constant modulus of elasticity  $E_e^* = \varepsilon_e^*/\sigma_e^*$  and the parameter  $\eta =$  $= (1 - \varepsilon_e^*)/(1 - \varepsilon_e^*/\sigma_e^*)$  can be determined through the coordinates of a point called the "proportional limit."

2. Developing this idea, it was assumed in [17] that a solution of some ordinary fourth-order differential equation can be used on a nonlinear segment, since the stress itself and its derivative (the tangent modulus to the stress-strain curve) must be specified at the ends of the nonlinear segment:

$$\epsilon^{*2}\sigma^{*\prime\prime\prime\prime} + 4\epsilon^{*}\sigma^{*\prime\prime\prime} + (2-\eta)\sigma^{*\prime\prime} = 0.$$
 (2)

The solution of (2) gives:

$$\sigma^{*}(\varepsilon^{*}) = \begin{cases} C_{0} + C_{1}\varepsilon^{*} + C_{2}\varepsilon^{*n_{2}} + C_{3}\varepsilon^{*n_{3}}, 0 \leq \varepsilon^{*} \leq \varepsilon_{e}^{*} \\ c_{0} + c_{1}\varepsilon^{*} + c_{2}\varepsilon^{*n_{2}} + c_{3}\varepsilon^{*n_{3}}, \varepsilon_{e}^{*} \leq \varepsilon^{*} \leq 1. \end{cases}$$
(3)

The boundary conditions (4) - (5) are:

$$\begin{cases} \sigma^{*}(0) = 0 \\ \sigma^{*}'(0) = E_{e}^{*} \end{cases} \begin{cases} \sigma^{*}(\varepsilon_{e}^{*}) = \sigma_{e}^{*} \\ \sigma^{*}'(\varepsilon_{e}^{*}) = E_{e}^{*} \end{cases}, \ 0 \le \varepsilon^{*} \le \varepsilon_{e}^{*}, \qquad (4)$$

$$\begin{cases} \sigma^*(\varepsilon_e^*) = \sigma_e^* \\ \sigma^*'(\varepsilon_e^*) = E_e^* \end{cases}, \begin{cases} \sigma^*(1) = 1 \\ \sigma^*'(1) = 0 \end{cases}, \ \varepsilon_e^* \le \varepsilon^* \le 1. \end{cases}$$
(5)

Satisfying the boundary conditions and substituting in (3) one can obtain the stress-strain curve.

3. The next step in stress-strain curve mathematic modelling is the idea, that there is some functional exist, the stationarity value of which will give not only a kinetic equation for stress, but a variation-coordinated spectrum of boundary conditions on each segment of stress-strain curve. In [29] it has been shown, that on different segments desired functional has a different number of summands defining different "deformation mechanisms." As the result, each new "deformation mechanism" change the structure or order of differential equation on the current segment. For nonlinear-elastic materials, such functional has the form:

$$U = \frac{1}{2} \int_{0}^{\varepsilon_{e}^{*}} A_{11} \sigma^{*\prime} \sigma^{*\prime} d\varepsilon^{*} + \frac{1}{2} \int_{\varepsilon_{e}^{*}}^{\varepsilon_{e}^{*}} [A_{22} \varepsilon^{*2} \sigma^{*\prime\prime} \sigma^{*\prime\prime} + 2A_{21} \varepsilon^{*} \sigma^{*\prime\prime} \sigma^{*\prime} + A_{11} \sigma^{*\prime} \sigma^{*\prime}] d\varepsilon^{*}.$$
(6)

The summand  $A_{22}\varepsilon^{*2}\sigma^{*''}\sigma^{*''}$ , which is included on the second segment of the stress-strain curve and continues to act up to failure, defines the "second stress-derived square" mechanism.

The summand  $2A_{21}\epsilon^*\sigma^{*\prime\prime}\sigma^{*\prime}$  defines a "bilinear on the second and first stress-derived" mechanism, which includes on the second segment of the stress-strain curve simultaneously with the "quadratic" one and continues to act further.

The summand  $A_{11}\sigma^{*'}\sigma^{*'}$  defines the only deformation mechanism acting on the first segment and corresponding to the linear Hook's law equation. It does not "turn off" and continues to operate on the second segment. Naturally, the parameter value  $A_{11}$  defining this mechanism must have the same value throughout the segments of stress-strain curve on which this mechanism act. The requirement of stationarity of functional (6) gives

$$\delta U = 0. \tag{7}$$

Unlike the previous approach, on different segments of stress-strain curve the curve defined by different kinetic equations. Really, on segment of linearity the kinetic equality is

$$\sigma^{*\prime\prime} = 0. \tag{8}$$

On segment of nonlinearity the kinetic equality is

$$\epsilon^{*2}\sigma^{*'''} + 4\epsilon^{*}\sigma^{*''} + (2-\eta)\sigma^{*''} = 0.$$
 (9)

Here  $\eta$  — physical parameter, reflecting mechanical properties of the material and connecting with parameters  $A_{22}, A_{21}, A_{11}$ . The variation principle (7) gives a consistent system of boundary conditions and conjugation conditions for solutions of kinetic equations (8) and (9).

4. However, for irreversible processes, the using of the stationarity principle of some functional is not correct, because, due to the dissipation of the deformation process, the possible work of internal forces is non-integrable. The non-linear segment should divided into two segments.

On the first segment there is no dissipation and the deformation processes reversible, but nonlinear. In the second section, the dissipation process starts and deformations become irreversible and nonlinear. Both parts separated by specific point of material ( $\varepsilon_r^*; \sigma_r^*$ ). This point will called the "reversibility limit." Really, before this point stressstrain curve describes reversible process of deforming. If process of deforming pass through this point, it becomes irreversible. That is, the process of dissipation is "turned on" behind the "reversibility limit" point ( $\varepsilon_r^*; \sigma_r^*$ ), and some sort of dissipation process start to act.

This article dedicated to the realization of this idea.

# Formulation of dissipative model as principle of stationarity of non-integrated linear variation form

In [22], a generalization of the L. I. Sedov variation equation for modeling irreversible processes was proposed. The essence of generalization is that Sedov's variation equation represented as the sum of variation of the functional of the reversible part plus the set of dissipation channels. The simplest of non-integrated linear variation form called the "dissipation channel." Its arguments formed by one of the bilinear terms in the functional of the reversible part. In the present case of the reversible part of the functional, there is only a single dissipation channel can be:

$$\overline{\sigma U_{21}} = \int_{\varepsilon_r^*}^{\varepsilon_c^*} B_{21} \varepsilon^* (\sigma^{*\prime} \delta \sigma^{*\prime} - \sigma^{*\prime} \delta \sigma^{*\prime\prime}) d\varepsilon^*.$$
(10)

Behind the point  $(\varepsilon_r^*; \sigma_r^*)$ , the variation principle of stationarity of functional (7) becomes incorrect and replaced by the variation principle of stationarity of the non-integrated variation form:

$$\delta U + \overline{\sigma U_{21}} = 0. \tag{11}$$

This variation principle can simulate stressstrain curve of elastoplastic materials. We follow the concept of sequential inclusion of various deformation mechanisms on different segments of the stress-strain curve. According to this theory, the stress-strain curve will divided into three segments: linear reversible segment  $0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon^*_e$ , nonlinear reversible segment  $\varepsilon^*_e \le \varepsilon^* \le \varepsilon^*_e$ , and nonlinear irreversible segment  $\varepsilon^*_r \le \varepsilon^* \le \varepsilon^*_c$ .

# Constructing stress-strain curve as a conjunction problem for three solutions

Linear reversible segment  $0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon_e^*$ . Modeling the stress-strain curve with the simplest quadratic functional, we obtain a linear strain model:

$$U = \frac{1}{2} \int_{0}^{\varepsilon_{c}} A_{11} \sigma^{*\prime} \sigma^{*\prime} d\varepsilon^{*}.$$
 (12)

Here  $A_{11}$  — a physical parameter reflecting the mechanical properties of the first deformation mechanism.

The stationarity condition of (12) gives the kinetic equation of the stress-strain curve as well as the natural boundary conditions:

$$\delta U = \int_{0}^{\varepsilon_{\epsilon}^{*}} A_{11} \sigma^{*'} \delta \sigma^{*'} d\varepsilon^{*} = \int_{0}^{\varepsilon_{\epsilon}^{*}} -A_{11} \sigma^{*''} \delta \sigma^{*} d\varepsilon^{*} +$$

$$+A_{11}\sigma^{*'}\delta\sigma^{*}|_{0}^{\varepsilon_{e}^{*}}=0.$$
 (13)

Kinetic equation, follows from (13):

$$\sigma^{*\prime\prime} = 0. \tag{14}$$

The solution to kinetic equation (14) is as follows:

$$\sigma^* = C_0 + C_1 \varepsilon^*. \tag{15}$$

According to (13), assuming that stresses are set at the ends of the segment (stresses variations are zero), we obtain:

$$\begin{cases} \sigma^*(0) = 0\\ \sigma^*(\varepsilon_e^*) = \sigma_e^* \Rightarrow \begin{cases} C_0 = 0\\ C_1 = E_e^* \end{cases}. \tag{16}$$

Here  $E_e^* = \sigma_e^* / \varepsilon_e^*$  — dimensionless Young's modulus;  $\varepsilon_e^*, \sigma_e^*$  — dimensionless coordinates of a point of proportionality limit on a stress-strain curve.

Linear Hooke's law on a stress-strain curve on segment  $0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon_e^*$  as a result received:

$$\sigma^* = E_{\rho}^* \varepsilon^*. \tag{17}$$

Nonlinear reversible segment  $\varepsilon_e^* \leq \varepsilon^* \leq \varepsilon_r^*$ . As already noted in the introduction, on a nonlinear segment, the differential equation must be a fourth-order equation. Accordingly, an additional component containing the square of the second stress derivative should appear in the functional. We will treat the appearance/disappearance of the additional deformation mechanism in the functional as "on/off."

When passing through the proportional limit point, on the second section of the stress-strain curve, the simultaneous activation of two new deformation mechanisms postulated, and the functional becomes:

$$U = \frac{1}{2} \int_{\varepsilon_{e}^{*}}^{\varepsilon_{r}^{*}} [A_{22}\varepsilon^{*2} \sigma^{*''} \sigma^{*''} + 2A_{21}\varepsilon^{*} \sigma^{*''} \sigma^{*'} + A_{11}\sigma^{*'} \sigma^{*'}] d\varepsilon^{*}.$$
(18)

The deformation mechanism, determined by physical parameter  $A_{22}\sigma^{*''}\sigma^{*''}$ , which is start to act on the second segment of the stress-strain curve and continues to act further, is defined by the "second stress-derived square."

The deformation mechanism, determined by physical parameter  $A_{21}\sigma^{*''}\sigma^{*'}$ , defines a "bilinear on the second and first stress-derived" deformation mechanism, which start to act on the second segment simultaneously with the "quadratic" one and continues to act further.

The only deformation mechanism acting on the first segment and corresponding to the linear

Hook's law equation, does not "turn off" and continues to act on the second segment. Otherwise, the functional (18) would not positively defined, and the corresponding solution would not be the only one. Naturally, the parameter  $A_{11}$  value, defining this mechanism, must have the same value throughout the segments of stress-strain curve on which this mechanism act.

The variation equation on the second segment of the stress-strain curve is:

$$\begin{split} \delta U &= \int_{\varepsilon_e}^{\varepsilon_r} [A_{22} \varepsilon^2 \sigma^{\prime\prime\prime\prime} + 4A_{22} \varepsilon \sigma^{\prime\prime\prime} + \\ &+ (2A_{22} + A_{21} - A_{11}) \sigma^{\prime\prime}] \delta \sigma d\varepsilon + \\ \varepsilon^2 \sigma^{\prime\prime} + A_{21} \varepsilon \sigma^{\prime}) \delta \sigma^{\prime}|_{\varepsilon_e}^{\varepsilon_r} - [A_{22} \varepsilon^2 \sigma^{\prime\prime\prime} + 2A_{22} \varepsilon \sigma^{\prime\prime} + \\ \end{split}$$

$$+ (A_{21} - A_{11})\sigma' ]\delta\sigma|_{\epsilon_{\alpha}}^{\epsilon_{r}} = 0.$$
 (19)

Kinetic equation:

 $+(A_{22})$ 

$$\epsilon^{*2}\sigma^{*'''} + 4\epsilon^*\sigma^{*'''} + (2-\eta)\sigma^{*''} = 0.$$
 (20)

Material parameter

$$\eta = \frac{A_{11} - A_{21}}{A_{22}}.$$
 (21)

The solving of kinetic equation (20), taking into account (21), is as follows:

$$\sigma^*(\varepsilon^*) = c_0 + c_1 \varepsilon^* + c_2 \varepsilon^{*n_2} + c_3 \varepsilon^{*n_3}.$$
(22)

According to (19), assuming that stresses are set at the ends of the segment (stresses variations are zero) and tangent modulus are set in addition (stresses derivative variations are zero), we obtain:

the boundary conditions for solution on nonlinearity reversible segment when  $\varepsilon^* = \varepsilon_e^*$ 

$$\begin{cases} \sigma^{*}(\varepsilon_{e}^{*}) = c_{0} + c_{1}\varepsilon_{e}^{*} + c_{2}\varepsilon_{e}^{*n_{2}} + c_{3}\varepsilon_{e}^{*n_{3}} = \sigma_{e}^{*} \\ \sigma^{*'}(\varepsilon_{e}^{*}) = c_{1} + c_{2}n_{2}\varepsilon_{e}^{*n_{2}-1} + c_{3}n_{3}\varepsilon_{e}^{*n_{3}-1} = E_{e}^{*}; \end{cases}$$
(23)

the boundary conditions for solution on nonlinearity reversible segment when  $\varepsilon^* = \varepsilon_r^*$ 

$$\begin{cases} \sigma^{*}(\varepsilon_{r}^{*}) = c_{0} + c_{1}\varepsilon_{r}^{*} + c_{2}\varepsilon_{r}^{*n_{2}} + c_{3}\varepsilon_{r}^{*n_{3}} = \sigma_{r}^{*} \\ \sigma^{*'}(\varepsilon_{r}^{*}) = c_{1} + c_{2}n_{2}\varepsilon_{r}^{*n_{2}-1} + c_{3}n_{3}\varepsilon_{r}^{*n_{3}-1} = E_{r}^{*}. \end{cases}$$
(24)

Nonlinear irreversible segment  $\varepsilon_r^* \leq \varepsilon^* \leq \varepsilon_c^*$ . As already noted in the introduction, that on a nonlinear interval two segments must exist. The first, described above, defines the deformation process throughout is reversible. The second should take into account irreversible deformation processes, which determines the plasticity property. This means, that when crossing the reversibility limit point, a new, dissipative deformation mechanism (10), turned on. At the same time, all previous mechanisms also continue to act. A generalization of the L. I. Sedov variation equation becomes as (11). Taking in account the structures (10) and (19), the stationarity requirement of this non-integrated variation form (11) yields the following variation equation:

$$\begin{split} \delta U + \overline{\delta U}_{21} &= \int_{\varepsilon_{r}^{*}}^{\varepsilon_{r}^{*}} [A_{22}\varepsilon^{*2} \sigma^{*\prime\prime\prime\prime} + (4A_{22} - 2B_{21})\varepsilon^{*} \sigma^{*\prime\prime\prime} + \\ &+ (2A_{22} + A_{21} - A_{11} - 3B_{21})\sigma^{*\prime\prime}]\delta\sigma^{*} d\varepsilon^{*} + \\ &+ [A_{22}\varepsilon^{*2} \sigma^{*\prime\prime} + (A_{21} - B_{21})\varepsilon^{*} \sigma^{*\prime}]\delta\sigma^{*\prime}|_{\varepsilon_{r}^{*}}^{\varepsilon_{r}^{*}} - \\ &- [A_{22}\varepsilon^{*2} \sigma^{*\prime\prime\prime} + 2(A_{22} - B_{21})\varepsilon^{*} \sigma^{*\prime\prime} + \\ &+ (A_{21} - A_{11} - B_{21})\sigma^{*\prime}]\delta\sigma^{*}|_{\varepsilon_{r}^{*}}^{\varepsilon_{r}^{*}} = 0. \end{split}$$

Together with the already introduced parameter (21), we introduce a new physical parameter of the material

$$\xi = B_{21}/A_{22}.$$
 (26)

Kinetic equation, follows from (25):

$$\epsilon^{*2}\sigma^{*\prime\prime\prime\prime} + (4 - 2\xi)\epsilon^{*}\sigma^{*\prime\prime\prime} + (2 - \eta - 3\xi)\sigma^{*\prime\prime} = 0. \eqno(27)$$

The solving of kinetic equation (27), taking into account (21) and (26), is follow:

$$\sigma^*(\varepsilon^*) = a_0 + a_1 \varepsilon^* + a_2 \varepsilon^{*n_4} + a_3 \varepsilon^{*n_5}.$$
 (28)

According to (25), assuming that stresses are set at the ends of the segment (stresses variations are zero) and tangent modulus are set in addition (stresses derivative variations are zero), we obtain:

the boundary conditions for solution on nonlinearity irreversible segment when  $\varepsilon^* = \varepsilon_r^*$ 

$$\begin{cases} \sigma^{*}(\varepsilon_{r}^{*}) = a_{0} + a_{1}\varepsilon_{r}^{*} + a_{2}\varepsilon_{r}^{*n_{4}} + a_{3}\varepsilon_{r}^{*n_{5}} = \sigma_{r}^{*} \\ \sigma^{*'}(\varepsilon_{r}^{*}) = a_{1} + a_{2}n_{4}\varepsilon_{r}^{*n_{4}-1} + a_{3}n_{5}\varepsilon_{r}^{*n_{5}-1} = E_{r}^{*}; \end{cases}$$

$$(29)$$

the boundary conditions for solution on nonlinearity irreversible segment when  $\varepsilon^* = \varepsilon_c^* = 1$ 

$$\begin{cases} \sigma^*(1) = a_0 + a_1 + a_2 + a_3 = \sigma_c^* \\ \sigma^{*\prime}(1) = a_1 + a_2 n_4 + a_3 n_5 = E_c^*. \end{cases}$$
(30)

Ten parameters  $C_0$ ;  $C_1$ ;  $c_0$ ;  $c_1$ ;  $c_2$ ;  $c_3$ ;  $a_0$ ;  $a_1$ ;  $a_2$ ;  $a_3$ are determined from the solution of the problem of conjugation of the stress-strain curve at the contact points (16), (23), (24), (29) and (30). Thereafter, the stress-strain curve can plotted from known



**Fig. 1.** Theoretical stress-strain curve and experimental data for 30CrMnSiNi2A armor steel (16532 CSN):  $\varepsilon_r^* = 0.14199$ ,  $\sigma_e^* = 0.79231$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.20081$ ,  $\sigma_r^* = 0.91154$ ;  $E_0^{\xi} = 5.60$ ; S = 0.0048

physical parameters or determine these parameters using a sample of experimental points

$$\sigma^* = \begin{cases} C_0 + C_1 \varepsilon^* \text{ for } 0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon_e^* \\ c_0 + c_1 \varepsilon^* + c_2 \varepsilon^{*n_2} + c_3 \varepsilon^{*n_3} \text{ for } \varepsilon_e^* \le \varepsilon^* \le \varepsilon_r^* \\ a_0 + a_1 \varepsilon^* + a_2 \varepsilon^{*n_4} + a_3 \varepsilon^{*n_5} \text{ for } \varepsilon_r^* \le \varepsilon^* \varepsilon_e^*. \end{cases}$$
(31)

Tangent modulus:

$$E^* = \sigma^{*'} =$$

$$= \begin{cases} C_1 \text{ for } 0 \le \varepsilon^* \le \varepsilon^*_e \\ c_1 + c_2 n_2 \varepsilon^{*n_2 - 1} + c_3 n_3 \varepsilon^{*n_3 - 1} \text{ for } \varepsilon^*_e \le \varepsilon^* \le \varepsilon^*_r \\ a_1 + a_2 n_4 \varepsilon^{*n_4 - 1} + a_3 n_5 \varepsilon^{*n_5 - 1} \text{ for } \varepsilon^*_r \le \varepsilon^* \le \varepsilon^*_e. \end{cases}$$
(32)

Formally, physical parameters, determining mechanical properties of elastoplastic material, are coordinates of three characteristic points of stress-strain curve  $(\varepsilon_e^*; \sigma_e^*), (\varepsilon_r^*; \sigma_r^*), (\varepsilon_c^*; \varepsilon_c^*)$ , as well as parameters, characterizing acting deformation mechanisms  $A_{22}, A_{21}, A_{11}, B_{21}$ :

$$\begin{cases} C_i = C_i(\varepsilon_e^*, \sigma_e^*) \\ c_i = c_i(\varepsilon_e^*, \sigma_e^*, \varepsilon_r^*, \sigma_r^*, E_r^*, E_e^*, n_2(\eta), n_3(\eta)) \\ a_i = a_i(\varepsilon_r^*, \sigma_r^*, E_r^*, E_e^*, n_4(\xi, \eta), n_5(\xi, \eta)). \end{cases}$$
(33)

However, in the model under consideration, due to the normalization, the absolute values of the coordinates of the ultimate strength point  $(\varepsilon_c^*; \sigma_c)$ are not included in the curve equation. In addition, between four parameters  $A_{22}$ ,  $A_{21}$ ,  $A_{11}$ ,  $B_{21}$ , only two their linear combinations  $\xi$ ,  $\eta$  are included in the curve equation.



**Fig. 2.** Theoretical stress-strain curve and experimental data for 40Cr2Ni2MA armor steel (4340 ASTM):  $\varepsilon_e^* = 0.65885$ ,  $\sigma_e^* = 0.82437$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.76546$ ,  $\sigma_r^* = 0.92473$ ;  $E_0^* = 1.25$ ; S = 0.0033

As a result, the constructed theoretical curve (31) is an eight-parameter curve:

$$\begin{cases} C_{i} = C_{i}(\varepsilon_{e}^{*}, \sigma_{e}^{*}) \\ c_{i} = c_{i}(\varepsilon_{e}^{*}, \sigma_{e}^{*}, \varepsilon_{r}^{*}, \sigma_{r}^{*}, E_{r}^{*}, E_{c}^{*}, \eta) \\ a_{i} = a_{i}(\varepsilon_{r}^{*}, \sigma_{r}^{*}, E_{r}^{*}, E_{c}^{*}, \eta, \xi). \end{cases}$$
(34)

Special attention should paid to the parameter  $E_r^*$  that is most likely to be associated with other physical parameters, by analogy with  $E_e^* = \sigma_e^* / \varepsilon_e^*$ . Moreover, it may be possible to formulate three additional restrictions, either local or integral, that allow as to express physical parameters through the coordinates of the curve's feature points. As a result, the number of physical parameters will determined solely by the number of characteristic points on the curve and the values of the tangent moduli at these points.

Thus, the result obtained suggests that, in general, all properties of elastoplastic materials determined by the geometry of the stress-strain curve. The proof of this hypothesis will be the subject of further research.

# Methodology for processing experimental data

There is used a Gradient Descent Method to processing the experimental data, based on a numerical search for the minimum sum of the quadratic deviations theoretical stress-strain curve as a function of seven parameters on a finite number of sample data points [12, 14, 17].

The analysis of the predictive power of the considered theoretical model carried out on materials from four groups, two materials from each group. Armor steels were chosen 30CrMnSiN2A (16532 CSN) and 40Cr2Ni2MA (4340 ASTM); aerospace alloys D16A (2024 USA) and BT6 (6Al-4V Grade5);



**Fig. 3.** Theoretical stress-strain curve and experimental data for aluminum alloy D16 (AA2024 USA/ANSI H35.2):  $\varepsilon_{e_*}^* = 0.01706$ ,  $\sigma_e^* = 0.57955$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.12580$ ,  $\sigma_r^* = 0.79545$ ;  $E_0^* = 28.00$ ; S = 0.0105



**Fig. 4.** Theoretical stress-strain curve and experimental data for VT6 titanium alloy (Ti-6Al-4V USA/AMS):  $\varepsilon_e^* = 0.21592$ ,  $\sigma_e^* = 0.72725$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.27963$ ,  $\sigma_r^* = 0.88397$ ;  $E_0^* = 3.40$ ; S = 0.0123



**Fig. 5.** Theoretical stress-strain curve and experimental data for pipeline steel 08X18H10 (304 USA/ASTM):  $\varepsilon_e^* = 0.01676$ ,  $\sigma_e^* = 0.35336$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.06890$ ,  $\sigma_r^* = 0.45583$ ;  $E_0^* = 18.00$ ; S = 0.0124



**Fig. 6.** Theoretical stress-strain curve and experimental data for pipeline steel 20XFP (1.5526 DIN):  $\varepsilon_e^* = 0.02553$ ,  $\sigma_e^* = 0.76033$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.11489$ ,  $\sigma_r^* = 0.92975$ ;  $E_0^* = 24.00$ ; S = 0.0089



**Fig. 7.** Theoretical strain curve and experimental data for steel for general engineering St3sp (A414 GradeA):  $\varepsilon_e^* = 0.09269$ ,  $\sigma_e^* = 0.53903$ ;  $\varepsilon_r^* = 0.17784$ ,  $\sigma_r^* = 0.73209$ ;  $E_0^* = 5.70$ ; S = 0.0086



**Fig. 8.** Theoretical strain curve and experimental data for steel for general engineering 35 (A682 Grade 1035 USA/ASTM):  $\varepsilon_{e}^{*} = 0.06750$ ,  $\sigma_{e}^{*} = 0.46288$ ;  $\varepsilon_{r}^{*} = 0.21000$ ,  $\sigma_{r}^{*} = 0.68996$ ;  $E_{0}^{*} = 7.30$ ; S = 0.0278

pipeline steels 08X18H10 (304 ASTM) and 20XGR (1.5526 DIN); steels for general engineering St3sp (A414 Grade A) and steel 35 (1035 ASTM).

Theoretical stress-strain curves construct in accordance with (31) after determining the physical parameters of materials (Figs. 1-8).

### CONCLUSION

The article develops the idea that stress-strain curve is an extreme of some functional. According to the concept of activation of different deformation mechanisms on different sections of stressstrain curve, each segment of stress-strain curve must correspond to its functional. The naturally obtained spectrum of conjunction problems for these functionals leads to a variation-consistent formulation of the system of boundary and conjunction conditions of solutions to different differential equations on each segment of the stressstrain curve. This approach extends to dissipative deformation processes. In accordance with the generalization of L. I. Sedov, the variation of the functional on the nonlinear irreversible segment complemented by a non-integrable linear variation form that determines the dissipation process. The principle of stationarity of the functional replaced by a more general stationarity principle of non-integrable linear variation form. For verification, curves constructed for two types of armor steel, two aviation alloys, two pipe steels and two types of steel for general mechanical engineering. The standard deviation of the theoretical curve for samples of armor steels did not exceed 0.5 %, for aerospace alloys it turned out to be about 1 %, for pipe steels a little less than 1%, for machine-building steel without a hardening zone less 1%, and for machine-building steel — less than 3 %. The achieved accuracy of the mathematical model sufficient for engineering applications.

### REFERENCES

- Ramberg W., Osgood W. R. Description of stress-strain curves by three parameters. National Advisory Committee For Aeronautics / Technical Note N 902. Washington, DC, 1943.
- Mendelson A. Plasticity: Theory, and Application. Malabar: Krieger, 1968. — 183 p. [in Russian].
- Papirno R. Goodness-of-Fit of the Ramberg Osgood Analytic Stress-Strain Curve to Tensile Test Data / J. Testing Eval. 1982. Vol. 6. N 10. P. 263 – 268. DOI: 10.1520/JTE10264J
- Hollomon J. H. Tensile deformation / Trans. AIME. 1945. Vol. 162. P. 268 – 290.
- Ludwigson D. C. Modified stress strain relation for FCC metals and alloys / Metall Trans. 1971. Vol. 2. N 10. P. 2825 – 2828.
- Ludwik P. Elemente der technologischen Mechanik. Berlin: Springer, 1909. — 57 p. [in Russian].
- Swift H. W. Plastic instability under plane stress / J. Mech. Phys. Solids. 1952. Vol. 1. N 1. P. 1 – 18.
- 8. Voce E. The relationship between stress and strain for homogeneous deformation / J. Inst. Metals. 1948. N 74. P 537 562.

- Gao H. S. Modeling Stress Strain Curves for Nonlinear Analysis / Materials Science Forum 2009. P. 575 – 578, 539 – 544. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.575-578.539
- Rasmussen K. Full-range stress-strain curves for stainless steel alloys / J. Constr. Steel Res. 2003. Vol. 59. N 1. P. 47 – 61. DOI: 10.1016/S0143-974X(02)00018-4
- Belov P. A., Golovina N. Ya. Generalization of the Ramberg Osgood Model for Elastoplastic Materials / J. Mater. Eng. Perform. 2019. Vol. 28. N 12. P. 7342 – 7346. DOI: 10.1007/s11665-019-04422-3
- Belov P. A., Golovina N. Ya. Stress-strain curve as an extremal of some functional / Science and Business: Development Ways. 2019. Vol. 10. N 100. P. 44 – 52.
- Abdella K. Inversion of a full-range stress strain relation for stainless steel alloys / Int. J. Non-Lin. Mech. 2006. N 41. P. 456 – 463.
- Golovina N. Ya. Comparative analysis of fatique models of plastic materials / XII All-Russian Congress on Fundamental Problems of Theoretical and Applied Mechanics Collected Works. 2019. Vol. 4. P. 611 – 613.
- Gardner L., Yun X., Fieber A., Macorini L. Steel Design by Advanced Analysis: Material Modeling and Strain Limits / Engineering. 2019. N 5. P. 243 – 249.
- Golovina N. Ya., Krivosheeva S. Y. Research in area of longevity of sylphon scraies / IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Current Problems and Solutions. 2018. Vol. 12. N 3. P. 012043.
- Golovina N. Ya. The nonlinear stress-strain curve model as a solution of the fourth order differential equation / Int. J. Press. Vess. Piping. 2021. N 189. P. 104258. DOI: 10.1016/j.jpvp.2020.104258
- Golovina N. Ya. Modeling the Stress-Strain Curve of Elastic-Plastic Materials / Solid State Phenomena. 2021. N 316. P. 936 – 941.
- Quach W. M. Three-Stage Full-Range Stress-Strain Model for Stainless Steels / J. Struct. Eng. 2008. N 134. P. 1518 – 1527.
- Hertele S., De Waele W., Denys R. A generic stress strain model for metallic materials with two-stage strain hardening behavior / Int. J. Non-Lin. Mech. 2011. Vol. 46. N 3. P. 519 – 531.
- Li T., Zheng J., Chen Z. Description of full-range strain hardening behavior of steels / Springer Plus. 2016. N 5. P. 1316. DOI: 10.1186/s40064-016-2998-3
- Belov P. À., Gorshkov A. G, Lurie S. A. Variational model of nonholonomic 4D media / Rigid Body Mech. 2006. N 6. P. 29 – 46.
- Belov P. À., Lurie S. A. Variation model of non-holonomic media / Mech. Composite Mater. Designs. 2001. Vol. 7. N 2. P. 266 – 276.
- Golovina N. Ya. PhD thesis, Tyumen State Oil and Gas University, 2002. https://perma.cc/53VQ-2L2H (accessed 2021-03-22).
- Walport F., Gardner L., Real E., et al. Effects of material nonlinearity on the global analysis and stability of stainless steel frames / J. Constr. Steel Res. 2019. N 152. P. 173 – 182. DOI: 10.1016/j.jcsr.2018.04.019
- Arrayago I., Real E., Gardner L. Description of stress-strain curves for stainless steel alloys / Materials and Design. 2015. N 87. P. 540 – 552. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.08.001
- Mirambell E., Real E. On the calculation of deflections in structural stainless steel beams: an experimental and numerical investigation / J. Constr. Steel Res. 2000. N 54. P. 109 – 133.
- Yun X., Gardner L. The continuous strength method for the design of cold-formed steel non-slender tubular cross-sections / Engineering Structures. 2018. N 175. P. 549 – 564. DOI: 10.1016/j.engstruct.2018.08.070
- Golovina N. Ya. Stress-Strain Curve as Extremal of Some Functional / J. Mater. Eng. Perform. 2021. Vol. 30. N 6. P. 4641 – 4650. DOI: 10.1007/s11665-021-05768-3
- Golovina N. Ya., Belov P. A. Analysis of empirical models of deformation curves of elastoplastic materials (review). Part 1 / Math. Model. Comput. Meth. 2022. N 1. P. 63 – 96.

ISSN 1028-6861. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 3. С. 1 – 86. Индекс 70322