

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2023. № 8

Том 89

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Начинается подписка на второе полугодие 2023 года!

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

Цены журнала на второе полугодие 2023 года при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр, руб.	Цена подписки на второе полугодие
Бумажная версия журнала	13 800	82 800
Электронная версия журнала (pdf)	13 000	78 000
Электронная версия статьи	1 000	—

Для оформления подписки и заказа через Издательство направьте заявку по электронной почте zavlabor@imet.ac.ru, указав реквизиты Вашей организации, контактные номера телефона, 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./факс (499) 135-62-75

Тел. (499) 135-96-56

Тел. (903) 731-31-07

№ 8

2023
Том 89

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
«Заводская лаборатория.
Диагностика материалов».
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@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 ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся только с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 24.07.2023
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ**
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Кожина Е. С., Тумская А. В., Косырева И. В.** Применение неко-
торых ароматических альдегидов для тест-определения цефотаксима 5
- Амелин В. Г., Батов И. В., Лаврухина О. И., Третьяков А. В.,
Киш Л. К.** Скрининг проб и одновременное определение остаточных
содержаний 80 лекарственных средств в пищевых продуктах методом
ВЭЖХ-МС/МС 12
- Бизина Е. В., Полосина А. А., Фарафонова О. В., Еремин С. А.,
Ермолаева Т. Н.** Определение аристолохиевой кислоты с помощью
пьезоэлектрического иммуносенсора на основе магнитных углеродных
нанокмпозитов 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Черемных А. Д., Сергиенко А. А., Пушкин Д. Б.** Настройка моно-
литного пьезоэлектрического фильтра на объемных акустических вол-
нах методом ионно-лучевого травления 31
- Комаровский Н. Ю., Молодцова Е. В., Белов А. Г., Гришеч-
кин М. Б., Козлов Р. Ю., Кормилицина С. С., Журавлев Е. О.,
Нестюркин М. С.** Исследование монокристаллов антимиона индия,
полученных модернизированным методом Чохральского в различных
кристаллографических направлениях 38
- Филиппенко Н. Г.** Автоматизированная система управления про-
цесса термовакuumной пропитки и набухания герметизирующих эласто-
меров 47

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Горячкина М. В., Порой-
ков А. Ю., Жгут Д. А., Каримбеков М. А., Панькина А. А.** Влияние
масштабного фактора на модуль нормальной упругости стали, опреде-
ляемый растяжением образцов 55
- Stolyarov V. V.** The electroplastic effect in coarse-grained and ultrafine-
grained titanium 62
- Ерпалов А. В., Хорошевский К. А., Гадолина И. В.** Актуальные
проблемы создания цифровых двойников изделий машиностроения с
точки зрения оценки долговечности 67
- Васильев А. П., Данилова С. Н., Охлопкова А. А., Дьяконов А. А.,
Оконешникова А. В., Макаров И. С.** Износостойкость композицион-
ных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с
комбинированным наполнением 76

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

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

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

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

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

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

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

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

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

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

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

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

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

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
академик РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

ПЛОВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Г. КОСТИШИН (председатель подсекции), чл.-корр.
РАН М. И. АЛЫМОВ, докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт.
физ.-мат. наук С. Г. 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, доц. канд. техн. наук А. Ю. МАРЧЕНКОВ, проф.
докт. техн. наук В. В. МОСКВИЧЕВ, проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТ-
ВИЕНКО, 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. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель акад. РАН Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. физ.-мат. наук А. А. АБДУШУКУРОВ, проф. докт.
техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, проф. докт. экон. наук, канд. техн. наук
Е. В. ЛУЦЕНКО, 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. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ, проф.
докт. техн. наук А. Н. ТЫРСИН

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

№8

2023
VOL. 89

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"

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 24.07.2023
Format 60 × 88 1/8.

Paper coated.

Offset printing.

Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kozhinova E. S., Tumskaya A. V., Kosyreva I. V.** The use of aromatic aldehydes for the test determination of cefotaxime 5
- Amelin V. G., Batov I. V., Lavrukhina O. I., Tretyakov A. V., Kish L. K.** Screening and simultaneous determination of 80 veterinary drugs residues in food by HPLC-MS/MS 12
- Bizina E. V., Polosina A. A., Farafonova O. V., Eremin S. A., Ermolaeva T. N.** Determination of aristolochic acid using a piezoelectric immunosensor based on magnetic carbon nanocomposites 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Cheremnykh A. D., Sergienko A. A., Pushkin D. B.** Settings of a monolithic piezoelectric filter on bulk acoustic waves by ion-beam etching 31
- Komarovsky N. Yu., Molodtsova E. V., Belov A. G., Grishechkin M. B., Kozlov R. Yu., Kormilitsina S. S., Zhuravlev E. O., Neslyurkin M. S.** Study of indium antimonide single crystals obtained by the modernized Chokhralsky method in several crystallographic directions 38
- Filippenko N. G.** A system of automated control of thermal vacuum impregnation and swelling of sealing elastomers 47

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Goryachkina M. V., Poroykov A. Yu., Zhgut D. A., Karimbekov M. A., Pankina A. A.** The scale factor effect on Young's modulus of steel specimens determined by tensile tests 55
- Stolyarov V. V.** The electroplastic effect in coarse-grained and ultrafine-grained titanium 62
- Erpalov A. V., Khoroshevskiy K. A., Gadolina I. V.** Actual problems of creating digital twins of machine engineering products in terms of durability assessment 67
- Vasilev A. P., Danilova S. N., Okhlopko A. A., Dyakonov A. A., Okoneshnikova A. V., Makarov I. S.** Wear resistance of composite materials based on ultra-high molecular polyethylene with combined filling 76

Editorial Board:

Editor-in-chief

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

ALYMOV Mikhail I.,

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

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yury A.,

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

ISAEV Lev K.,

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

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Doctor of Technical Sciences **I. E. Kalashnikov**; Assistant Professor, Candidate of Technical Sciences **A. Yu. Marchenkov**, 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, Academician of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. A. Abdushukurov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Professor, Doctor of Economic Sciences, Candidate of Technical Sciences **E. V. Lutsenko**; 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 Technical Sciences **V. O. Tolcheev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. N. Tyrsin**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-5-11>ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ
ДЛЯ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕФОТАКСИМА© Екатерина Сергеевна Кожина, Анастасия Вячеславовна Тумская,
Ирина Владимировна Косырева*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская,
д. 83, корпус 1; *e-mail: i_kosyreva@mail.ru*Статья поступила 5 апреля 2023 г. Поступила после доработки 9 июня 2023 г.**Принята к публикации 22 июня 2023 г.*

Для экспрессного и недорогого скринингового исследования лекарственных препаратов при оценке содержания в них основного вещества в целях исключения их фальсификации широко используют индикаторные бумаги на основе иммобилизованных реагентов с последующей цифровой обработкой изображений тест-средств. Предложены индикаторные бумаги на основе иммобилизованных на целлюлозную матрицу реагентов — 4-диметиламинокоричного альдегида (ДМАКА), 4-диметиламинобензальдегида (ДМАБ) и 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида (ванилина) для определения β -лактамного антибиотика цефотаксима. Для установления оптимальных условий иммобилизации реагентов на твердую матрицу регистрировали значения изменения интенсивности цветовых параметров при варьировании концентрации реагентов, присутствия и типа ПАВ, пористости бумаги. При визуальном-колориметрическом определении цефотаксима предел обнаружения составил 1,0 мг/мл (ДМАКА), 0,12 мг/мл (ДМАБ) и 0,30 мг/мл (ванилин). Цветометрическую обработку изображений тест-средств проводили в программе GIMP (GNU Image Manipulation Program) 2.10 путем усреднения изображения индикаторных бумаг с помощью функции «размывание – резкость», определяя интенсивности цветовых параметров. Фотографии тест-средств регистрировали с помощью 48-мегапиксельной камеры смартфона POCO X3 pro в специализированном боксе размером $22 \times 23 \times 24$ см с двумя полосками светодиодного освещения (5 В, 1 А). Получены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров моделей RGB, HSV, CMYK от концентрации ($\lg c$) цефотаксима: $y = -15x + 45$ ($r^2 = 0,99$, цветовой параметр H для ДМАКА), $y = -51x + 130$ ($r^2 = 0,99$, параметр B для ДМАБ), $y = 36x + 30$ ($r^2 = 0,99$, параметр S для ванилина). Построены линейные зависимости площадей и периметров лепестковых диаграмм индикаторных бумаг для исследованных систем цефотаксим — иммобилизованный реагент от концентрации цефотаксима. Правильность результатов определения оценивали методом «введено – найдено», значение относительной погрешности не превышало 25 %. Разработанные тест-средства на основе иммобилизованных ароматических альдегидов рекомендованы для полуколичественного определения цефотаксима.

Ключевые слова: цефотаксим; тест-определение; индикаторные бумаги; *пара*-диметиламинокоричный альдегид; ванилин; *пара*-диметиламинобензальдегид.

THE USE OF AROMATIC ALDEHYDES FOR THE TEST DETERMINATION
OF CEFOTAXIME

© Ekaterina S. Kozhinova, Anastasiia V. Tumskaya, Irina V. Kosyreva*

Saratov State University, 83, Astrakhanskaya ul., Saratov, 410012, Russia; *e-mail: i_kosyreva@mail.ru

Received April 5, 2023. Revised June 9, 2023. Accepted June 22, 2023.

Indicator papers based on immobilized reagents with their subsequent digital image processing are widely used for the quick and cheap screening study of drugs when assessing the content of the main substance in drugs for the presence of counterfeits. Indicator papers based on reagents immobilized on a cellulose matrix 4-dimethylaminocinnamic aldehyde (DMACA), 4-dimethylaminobenzaldehyde (DMAB), and 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanillin) were proposed for the determination of β -lactam antibiotic cefotaxime. To specify optimal conditions for the immobilization of reagents on a solid matrix, the intensities

(changes in intensities) of color parameters were recorded at a different concentration of reagents, type of surfactants, and paper porosity. The detection limits of visual-colorimetric determination of cefotaxime were 1.0 mg/ml (DMACA), 0.12 mg/ml (DMAB), and 0.30 mg/ml (vanillin). Colorimetric processing of images of the test agents was carried out in the GIMP (GNU Image Manipulation Program) 2.10 program by averaging the images of indicator papers using the blur-sharp function, determining the intensity of color parameters. The photos were taken using a 48-megapixel camera of a POCO X3 pro smartphone in a specialized box measuring $22 \times 23 \times 24$ cm with two LED lighting strips (5 V, 1 A). Linear dependences of the intensities of color parameters of the RGB, HSV, and CMYK models on the cefotaxime concentration ($\log c$) were obtained: $y = -15x + 45$ ($r^2 = 0.99$, color parameter H for DMACA), $y = -51x + 130$ ($r^2 = 0.99$, parameter B for DMAB), $y = 36x + 30$ ($r^2 = 0.99$, S parameter for vanillin). Linear dependences of the areas and perimeters of the petal diagrams of indicator papers on the cefotaxime concentration have been plotted for the studied systems of cefotaxime — immobilized reagent. The correctness of the determination results was assessed using the analysis of spiked samples, the relative error did not exceed 25%. The developed test tools based on immobilized aromatic aldehydes are recommended for the semi-quantitative determination of cefotaxime.

Keywords: cefotaxime; test determination; indicator papers; *para*-dimethylaminocinnamic aldehyde; vanillin; *para*-dimethylaminobenzaldehyde.

Введение

Антибиотики — это биологически активные вещества, используемые в качестве лекарственных средств для профилактики и лечения бактериальных инфекций [1, 2]. По химической структуре выделяют основные классы антибиотиков: β -лактамы (пенициллины, цефалоспорины, монолактамы), макролиды и группа линкомицина, стероиды, тетрациклины, хлорамфеникол (левомицетин), аминогликозиды, пептидные антибиотики (полимиксины, ванкомицин) и др. Для определения антибиотиков в различных объектах (лекарственных средствах, биологических средах, пищевых продуктах) в основном используют спектрофотометрические, хроматографические и электрохимические методы анализа, которые непригодны для быстрого и дешевого скринингового исследования лекарственных препаратов при оценке содержания в них основного вещества на предмет наличия фальсификатов и т.п. [3].

Актуальной задачей является разработка простых и эффективных способов определения антибиотиков в различных объектах, в том числе, в лекарственных препаратах [4–6]. Для этой цели широко используют индикаторные бумаги на основе иммобилизованных реагентов [7–10].

Цветометрические методики с цифровой обработкой изображений позволяют расширить область применения тест-средств и улучшить чувствительность определения [11–13]. К преимуществам метода цифровой цветометрии можно отнести простоту его реализации и возможность сохранения информации в электронном виде [14].

По химической природе цефотаксим (рис. 1) близок к цефалоспорином первого и второго поколений, однако особенности структуры обеспечивают его высокую активность в отношении грамотрицательных бактерий и устойчивость к действию продуцируемых ими β -лактамаз. Цефотаксим обладает широким спектром действия [15, 16].

Цель настоящей работы — разработка тест-средств в виде индикаторных бумаг на основе иммобилизованных ароматических альдегидов — *пара*-диметиламинокоричного альдегида (ДМАКА), *пара*-диметиламинобензальдегида (ДМАБ) и 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида (ванилин) для определения β -лактаманного антибиотика цефотаксима.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Анализировали порошок цефотаксима (в виде цефотаксима натрия) для внутривенного введения («БИОХИМИК», Россия). Исходный раствор антибиотика с концентрацией 64 мг/мл готовили растворением точной навески препарата. Рабочие растворы с концентрацией 0,5 – 64 мг/мл готовили в день проведения эксперимента путем последовательного разбавления исходного.

Реактивы и материалы. В качестве основы для создания тест-средств применяли целлюлозную бумагу (фильтры обеззолненные «Синяя лента» ТУ 2642-001-13927158-2003). Для получения индикаторных бумаг фильтр размером 5×5 см

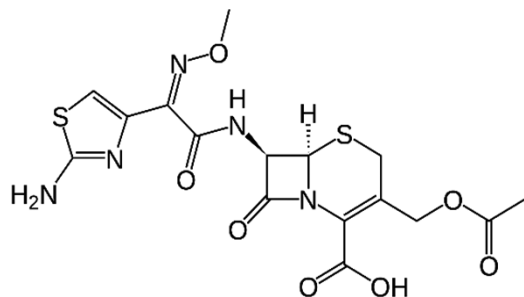


Рис. 1. Структурная формула цефотаксима

Fig. 1. Structural formula of cefotaxime

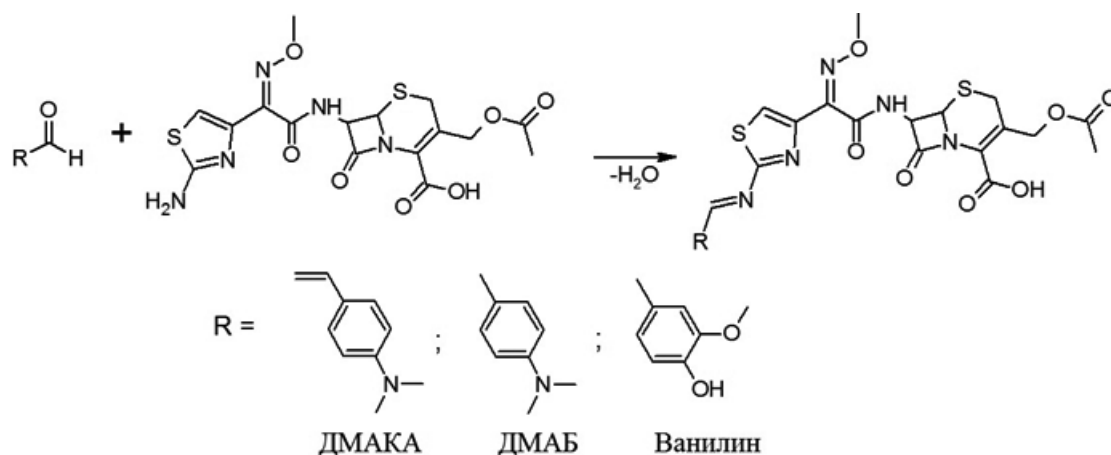


Рис. 2. Предполагаемая реакция цефотаксима с иммобилизованными реагентами

Fig. 2. Presumable reaction of cefotaxime with immobilized reagents

помещали в свежеприготовленный спиртовой раствор *пара*-диметиламинокоричного альдегида, *пара*-диметиламинобензальдегида или ванилина, высушивали при 20 – 25 °С в течение 10 мин.

Для оценки влияния ПАВ при иммобилизации применяли растворы трех типов: цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) — катионного ПАВ, додецилсульфата натрия (ДДС) — анионного ПАВ и оксиэтилированного алкилфенола (ОП-10) — неионогенного ПАВ.

Оборудование и методы исследования. ИК-спектры образцов ДМАКА были получены с использованием пятилучевого ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 Thermo Scientific (Intertech Corporation, США). Стандартный спектральный диапазон прибора составляет 7800 – 350 см⁻¹ при разрешении 0,09 см⁻¹.

Спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометра UV-2550 (Shimadzu, Япония) с интервалом измерения 1 нм.

Значения pH среды контролировали с помощью pH-метра pH-150МА (Россия).

Для установления степени чистоты синтезированного образца применяли метод тонкослойной хроматографии с проявлением хроматограммы парами йода.

Фотографии тест-средств регистрировали с помощью 48-мегапиксельной камеры смартфона POCO X3 pro в специализированном боксе размером 22 × 23 × 24 см с двумя полосками светодиодного освещения (5 В, 1 А).

Цветометрическую обработку изображений тест-средств проводили в программе GIMP (GNU Image Manipulation Program) 2.10 путем усреднения изображения индикаторных бумаг с помощью функции «размывание – резкость», определяя интенсивности цветовых параметров.

Обсуждение результатов

Получение тест-средств. Предложены тест-средства в виде индикаторных бумаг (ИБ) на основе иммобилизованных реагентов (ДМАКА, ДМАБ, ванилина) для определения цефотаксима. Предполагаемая реакция цефотаксима с ароматическими альдегидами представлена на рис. 2.

Условия иммобилизации реагентов на целлюлозную матрицу. Для установления оптимальных условий иммобилизации реагентов регистрировали значения изменения интенсивности цветовых параметров (ΔI_{Π}) при варьировании концентрации реагента ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), pH (ацетатно-аммиачный буферный раствор, pH = 3, 4, 6), природы ПАВ (ЦПХ, ОП-10, ДДС), пористости бумаги («Синяя лента», «Красная лента», «Белая лента»). Для этого на индикаторную бумагу с иммобилизованным реагентом наносили анализируемый раствор антибиотика в среде буферного раствора в присутствии и в отсутствие ПАВ, через 15 мин фотографировали ИБ в боксе. Далее в программе GIMP определяли значения интенсивностей цветовых параметров. Установлено, что введение ПАВ в систему цефотаксим — иммобилизованный реагент ухудшает цветометрические характеристики: уменьшаются значения цветовых параметров и контрастность ИБ. Так, например, для ДМАКА при варьировании концентрации реагента получены следующие значения ΔI_{Π} : $\Delta I_G = 6$, $\Delta I_H = 13$ и $\Delta I_M = 7$ ($c(\text{ДМАКА}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л); $\Delta I_G = 22$, $\Delta I_H = 26$ и $\Delta I_M = 24$ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $\Delta I_G = 2$, $\Delta I_H = 6$ и $\Delta I_M = 5$ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Максимальные значения ΔI_{Π} ИБ наблюдались для $c(\text{ДМАКА}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при pH 3 в отсутствие ПАВ (табл. 1). Установлено также, что фильтр «Синяя лента» с диаметром пор 2 – 5 мкм обеспечивает

Таблица 1. Зависимости $\Delta I_{\text{П}} - \text{pH}$ (ПАВ) ($c(\text{ДМАКА}) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; фильтровальная бумага «Синяя лента»; 21 – 25 °С, $c(\text{цефотаксим}) = 32$ мг/мл; 15 мин)

Table 1. Dependences $\Delta I_{\text{P}} - \text{pH}$ (surfactant) ($c(\text{DMACA}) = 5 \times 10^{-3}$ M; “Blue Ribbon” filter paper; 21 – 25 °C, $c(\text{cefotaxime}) = 32$ mg/ml; 15 min)

$\Delta I_{\text{П}}$	pH* (без ПАВ)			ПАВ (pH 3*)		
	3	4	6	ЦПХ	ОП-10	ДДС
G	22 ± 4	8 ± 4	3 ± 5	12 ± 5	14 ± 3	6 ± 3
H	26 ± 5	9 ± 5	0 ± 4	15 ± 4	13 ± 5	7 ± 4
M	24 ± 5	11 ± 4	1 ± 4	15 ± 3	18 ± 4	3 ± 4

* Ацетатно-аммиачный буферный раствор.

Таблица 2. Метрологические характеристики визуального определения цефотаксима

Table 2. The metrological characteristics of the visual determination of cefotaxime

Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мг/мл	Интервал ненадежности, мг/мл	ПО, мг/мл
ДМАКА	1,0 – 32	0,60 – 1,0	1,0
ДМАБ	0,13 – 16	0,05 – 0,12	0,12
Ванилин	0,50 – 32	0,05 – 0,30	0,30

наиболее однородную и равномерную окраску тест-средств. Оптимальные условия иммобилизации реагентов: $c = 0,05$ моль/л, $T = 23 - 25$ °С, «Синяя лента».

Условия взаимодействия цефотаксима с иммобилизованными на целлюлозной матрице реагентами. Оптимальные время и температуру проведения реакции цефотаксима с иммобилизованными реагентами устанавливали по зависимостям интенсивностей цветовых параметров от соответствующего параметра (рис. 3; $\tau = 15 - 25$ мин; $T = 90 - 100$ °С; переход окраски из белой в желто-оранжевую).

Визуально-колориметрическое определение цефотаксима. При визуально-колориметрическом определении цефотаксима раствор антибиотика наносили на поверхность ИБ, высушивали при температуре 20 – 25 °С и наблюдали измене-

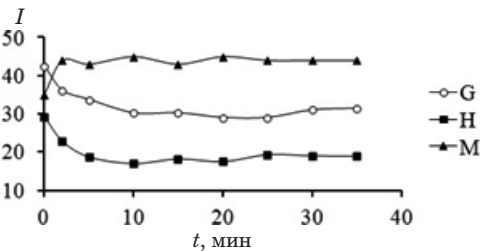


Рис. 3. Зависимости интенсивностей цветовых параметров от времени реакции

Fig. 3. Dependences of the intensities of color parameters on the reaction time

ние окраски, которую сравнивали со стандартной цветовой шкалой. Для получения цветовой шкалы концентрацию цефотаксима подбирали таким образом, чтобы ширина шага шкалы позволяла бы визуально распознавать изменение окраски двух ближайших концентраций.

Зависимости вероятности обнаружения цефотаксима от его концентрации $P(c)$ применяли для оценки достоверности методик с визуальной индикацией согласно работам [17 – 19].

Вероятность обнаружения вычисляли по формуле: $P(c_i) = n_i/N_i$, где n_i — число положительных наблюдений; N_i — общее число испытаний для концентрации c_i . Предел обнаружения (ПО) определяли как правую границу интервала ненадежности при $P(c) = 0,99$ (рис. 4). Некоторые метрологические характеристики визуального определения цефотаксима представлены в табл. 2.

Цветометрическое определение цефотаксима. Цветометрическую обработку изображений тест-средств проводили в программе GIMP 2.10, определяя значения интенсивностей параметров цвета (R, G, B, H, S, V, C, M, Y, K). Получены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров от логарифма концентрации антибиотика (рис. 5).

В программе Microsoft Office Excel® строили профили лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах

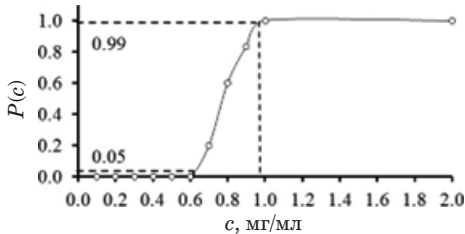


Рис. 4. Зависимость вероятности обнаружения цефотаксима от его концентрации в интервале ненадежности реакции с иммобилизованным ДМАКА

Fig. 4. Concentration dependence of the probabilities of cefotaxime detection in the interval of unreliability with DMACA

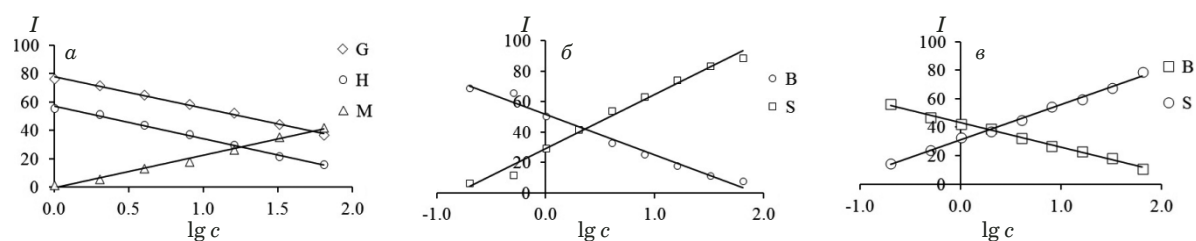


Рис. 5. Зависимости интенсивностей цветочных каналов от $\lg c$ цефотаксима для ДМАКА (а), ДМАБ (б) и ванилина (в)

Fig. 5. Dependences of color channel intensities on $\log c$ of cefotaxime for DMAKA (a), DMAAB (b), and vanillin (c)

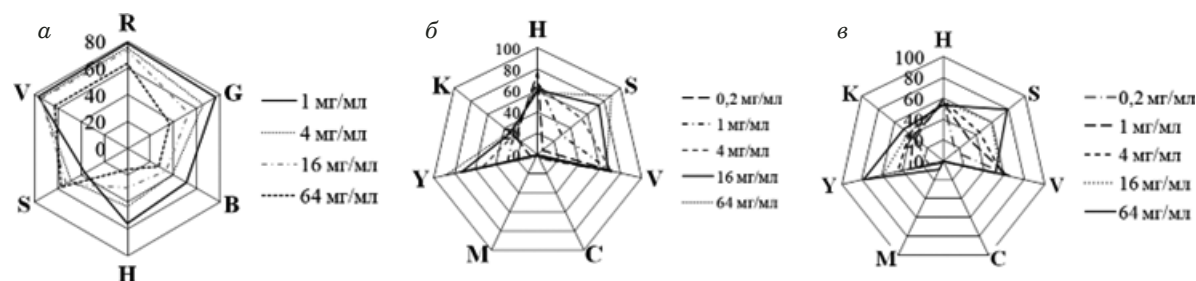


Рис. 6. Профили лепестковых диаграмм системы цефотаксим — иммобилизованный реагент в координатах RGBHSV: а — ДМАКА; б — ДМАБ; в — ванилин

Fig. 6. Radar diagram profiles of the cefotaxime — immobilized reagent system in RGBHSV coordinates: a — DMAKA; b — DMAAB; c — vanillin

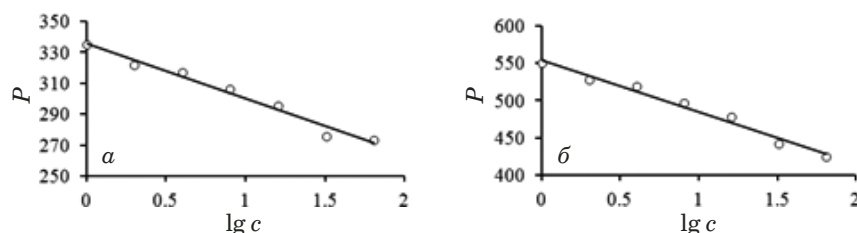


Рис. 7. Зависимость периметра (а) и площади (б) лепестковых диаграмм ИБ системы цефотаксим — иммобилизованный ДМАКА от $\lg c$

Fig. 7. Dependence of the perimeter (a) and area (b) of the petal diagrams of the IP of the cefotaxime — immobilized DMAKA system on $\log c$

натах цветочных параметров R, G, B, C, M, Y, K, H, S, V (рис. 6). Видно, что при уменьшении концентрации антибиотика площадь профиля диаграммы также уменьшается в случае ДМАКА и увеличивается в случае ДМАБ и ванилина.

Рассчитывали площади (S) и периметры (P) полученных лепестковых диаграмм в MS Excel по следующим формулам:

$$P = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos(ab)},$$

$$S = \frac{1}{2} ab \sin(ab),$$

где a, b — стороны треугольника; $\cos(ab)$ — косинус угла между сторонами a, b ; $\sin(ab)$ — синус угла между сторонами a, b .

Получены линейные зависимости площадей и периметров ЛД ИБ от концентрации цефотаксима, что позволяет применять их для полуколичественной оценки содержания цефотаксима. На рис. 7 представлены полученные зависимости на примере иммобилизованного ДМАКА.

В табл. 3 представлены некоторые метрологические характеристики разработанных методик цветометрического определения цефотаксима. Видно, что предложенные методики можно применять для цветометрического определения антибиотика, однако наибольшие значения $\lg a$ наблюдаются для иммобилизованного ДМАБ.

Для проверки правильности методики определения цефотаксима применяли способ «введено — найдено». Значения S_r не превышали 2,0 (табл. 4).

Таблица 3. Метрологические характеристики цветометрического определения цефотаксима**Table 3.** Metrological characteristics of the colorimetric determination of cefotaxime

Зависимость $I_{II}/S(P)$ от $\lg c$	Уравнение регрессии	ПО, мг/мл	r^2
ДМАКА			
I_G	$y = -13x + 63$	0,7	0,97
I_H	$y = -15x + 45$	0,6	0,99
I_M	$y = 14x + 9,4$	0,7	0,97
S	$y = -1620x + 7920$	0,9	0,98
P	$y = -36x + 336$	0,9	0,98
ДМАБ			
I_B	$y = -51x + 130$	0,1	0,99
S	$y = -10493x + 58036$	0,02	0,95
P	$y = -78x + 830$	0,01	0,95
Ванилин			
I_B	$y = -27x + 52$	0,2	0,98
I_S	$y = 36x + 30$	0,2	0,99
S	$y = 1915x + 3321$	0,1	0,99
P	$y = 53x + 304$	0,1	0,94

Заключение

Таким образом, разработанные тест-средства на основе иммобилизованных ароматических альдегидов (4-диметиламинокоричного альдегида, 4-диметиламинобензальдегида и 3-метокси-4-гидроксибензальдегида) рекомендованы для полуколичественного определения цефотаксима в диапазоне от 0,01 до 64 мг/мл с пределом обнаружения 0,01 мг/мл (в случае применения ИБ с иммобилизованным ДМАБ).

Финансирование

Финансовая поддержка работы осуществлялась в рамках гранта РНФ № 22-23-00420.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith R., Russo J., Fiegel J., Brogden N. Antibiotic delivery strategies to treat skin infections when innate antimicrobial defense fails / *Antibiotics* (Basel, Switz.). 2020. Vol. 9. N 2. 56. DOI: 10.3390/antibiotics9020056
2. Chedid M., Waked R., Haddad E., et al. Antibiotics in treatment of COVID-19 complications: a review of frequency, indications, and efficacy / *J. Infect. Public Health*. 2021. Vol. 14. N 5. P. 570 – 576. DOI: 10.1016/j.jiph.2021.02.001
3. Арзамасцев А. П. Фармацевтическая химия. — М.: Гэотар-Мед., 2004. — 640 с.
4. Алсовэйдн А. К. М., Караваева О. А., Гулий О. И. Методы и подходы для определения антибиотиков / *Антибиотики и Химиотерапия*. 2022. Т. 67. № 1 – 2. С. 53 – 61. DOI: 10.37489/0235-2990-2022-67-1-2-53-61

Таблица 4. Результаты проверки правильности определения цефотаксима методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 4.** Correctness of the assessment by the analysis of spiked samples ($n = 3$; $P = 0.95$)

Цветовой канал	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	S_r
G	20	20 ± 4	1,6
H		20 ± 3	1,0
M		20 ± 5	2,0

5. Тимофеева С. С., Гудилова О. С. Антибиотики в окружающей среде: состояние и проблемы / XXI век. Техносферная безопасность. 2021. Т. 6. № 3(23). С. 251 – 265. DOI: 10.21285/2500-1582-2021-3-251-265
6. Кулапина Е. Г., Мурсалов Р. К., Кулапина О. И. и др. Модифицированные планарные сенсоры для определения цефепима / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89. № 3. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-5-13
7. Маракеева А. В., Косырева И. В. Тест-определение амоксициллина в лекарственных препаратах / *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19. Вып. 2. С. 146 – 151. DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-2-146-151
8. Апяри В. В., Фурлетов А. А., Гаршев А. В. и др. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для химического анализа / *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. 2017. Т. 58. № 4. С. 170 – 177. DOI: 10.1134/S0044450219010055
9. Тумская А. В., Косырева И. В. Экспресс-определение цефалексина / *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2021. Т. 21. Вып. 3. С. 260 – 266. DOI: 10.18500/1816-9775-2021-21-3-260-266
10. Шаока З. А. Ч., Амелин В. Г., Большаков Д. С. Тест-методы определения катионных и анионных ПАВ в дезинфицирующих и технологических растворах / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 2. С. 13 – 18. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-2-13-18
11. Чеботарев А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В., Ефимова И. С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (обзор) / *Методы и объекты химического анализа*. 2014. Т. 9. № 1. С. 4 – 11.
12. Моногарова О. В., Осолок К. В., Апяри В. В. Цветометрия в химическом анализе / *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 11. С. 857 – 867. DOI: 10.1134/S0044450218110063
13. Рудаков О. Б., Черноусова О. В., Черепашкина Р. Г., Рудаков Я. О. Цветометрическое определение минеральных примесей в цементах с использованием мобильных устройств / *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24. № 2. С. 114 – 123. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.003
14. Шульдц Э. В., Моногарова О. В., Осолок К. В. Цифровая цветометрия: аналитические возможности и перспективы использования / *Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. 2019. Т. 60. № 2. С. 79 – 87.
15. Фесенко О. В., Савушкина О. И. Возможности отечественного препарата цефотаксим/сульбактам при лечении внебольничной пневмонии / *Практическая пульмонология*. 2022. № 1. С. 49 – 56. DOI: 10.24412/2409-6636-2022-12830
16. Яковлев С. В., Суворова М. П. Цефотаксим/сульбактам: важное пополнение в арсенале ингибиторозащищённых бета-лактамов антибиотиков / *Антибиотики и химиотерапия*. 2019. Т. 64. № 3 – 4. С. 70 – 80. DOI: 10.24411/0235-2990-2019-10019
17. Холин Ю. В., Никитина Н. А., Пантелеймонов А. В. и др. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. — Харьков: Тимченко, 2008. — 128 с. DOI: 10.13140/RG.21.1195.2801

18. **Tumskaia A. V., Loginov I. V., Tumskiy R. S., Kosyreva I. V.** Simple and rapid determination of cephalexin by digital colorimetry using a laboratory-developed smartphone application / *Instrum. SGIMP Technol.* 2022. Vol. 50. N 2. P. 190 – 202. DOI: 10.1080/10739149.2021.1980005
19. **Тумская А. В., Косырева И. В.** Экспресс-определение некоторых бета-лактамов антибиотиков / *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 8. С. 742 – 747. DOI: 10.31857/S0044450222080175

REFERENCES

1. **Smith R., Russo J., Fiegel J., Brogden N.** Antibiotic delivery strategies to treat skin infections when innate antimicrobial defense fails / *Antibiotics (Basel, Switz.).* 2020. Vol. 9. N 2. P. 56. DOI: 10.3390/antibiotics9020056
2. **Chedid M., Waked R., Haddad E., et al.** Antibiotics in treatment of COVID-19 complications: a review of frequency, indications, and efficacy / *J. Infect. Public Health.* 2021. Vol. 14. N 5. P. 570 – 576. DOI: 10.1016/j.jiph.2021.02.001
3. **Arzamastsev A. P.** Pharmaceutical chemistry. — Moscow: Géotar-Med., 2004. — 640 p. [in Russian].
4. **Alsowaidi A. K. M., Karavaeva O. A., Guliy O. I.** Methods and approaches for antibiotics / *Antibiot. Khimioter.* 2022. Vol. 67. N 1 – 2. P. 53 – 61 [in Russian]. DOI: 10.37489/0235-2990-2022-67-1-2-53-61
5. **Timofeeva S. S., Gudilova O. S.** Antibiotics in the environment: state and problems / *XXI vek. Tekhnosfer. Bezopasn.* 2021. Vol. 6. N 3(23). P. 251 – 265 [in Russian].
6. **Kulapina E. G., Mursalov R. K., Kulapina O. I., et al.** Modified planar sensors for the determination of cefepime / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2023. Vol. 89. N 3. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-3-5-13
7. **Marakaeva A. V., Kosyreva I. V.** Test determination of amoxicillin in drugs / *Izv. Saratov. Univ. Ser. Khim. Biol. Ékol.* 2019. Vol. 19. N 2. P. 146 – 151 [in Russian]. DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-2-146-151
8. **Apyari V. V., Furletov A. A., Garshev A. V., et al.** Obtaining reactive indicator papers with triangular silver nanoplates for chemical analysis / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya.* 2017. Vol. 58. N 4. P. 170 – 177 [in Russian].
9. **Tumskaya A. V., Kosyreva I. V.** Express determination of cephalexin / *Izv. Saratov. Univ. Ser. Khim. Biol. Ékol.* 2021. Vol. 21. Issue 3. P. 260 – 266 [in Russian]. DOI: 10.18500/1816-9775-2021-21-3-260-266
10. **Shaoka Z. A. Ch., Amelin V. G., Bolshakov D. S.** Test methods for the determination of cationic and anionic surfactants in disinfectants and technological solutions / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 2. P. 13 – 18 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-2-13-18
11. **Chebotarev A. N., Snigur D. V., Bevzyuk E. V., Efimova I. S.** Analysis of trends in the development of the method of chemical colorimetry (Review) / *Met. Ob'ekty. Khim. Anal.* 2014. Vol. 9. N 1. P. 4 – 11 [in Russian].
12. **Monogarova O. V., Oskolok K. V., Apyari V. V.** Colorimetry in chemical analysis / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 11. P. 1076 – 1084. DOI: 10.1134/S1061934818110060
13. **Rudakov O. B., Chernousova O. V., Cherepakhina R. G., Rudakov Ya. O.** Colorimetric determination of mineral impurities in cements using mobile devices / *Anal. Kontrol'.* 2020. Vol. 24. N 2. P. 114 – 123 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2020.24.2.003
14. **Shults E. V., Monogarova O. V., Oskolok K. V.** Digital colorimetry: analytical possibilities and prospects for using / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya.* 2019. Vol. 60. N 2. P. 79 – 87 [in Russian].
15. **Fesenko O. V., Savushkina O. I.** Possibilities of the domestic drug cefotaxime/sulbactam in the treatment of community-acquired pneumonia / *Prakt. Pul'monol.* 2022. N 1. P. 49 – 56 [in Russian]. DOI: 10.24412/2409-6636-2022-12830
16. **Yakovlev S. V., Suvorova M. P.** Cefotaxime/sulbactam: an important addition to the arsenal of inhibitor-protected beta-lactam antibiotics / *Antibiot. Khimioter.* 2019. Vol. 64. N 3 – 4. P. 70 – 80 [in Russian]. DOI: 10.24411/0235-2990-2019-10019
17. **Kholin Yu. V., Nikitina N. A., Panteleimonov A. V., et al.** Metrological characteristics of detection methods with a binary response. — Khar'kov: Timchenko, 2008. — 128 p. [in Russian]. DOI: 10.13140/RG.21.1195.2801
18. **Tumskaia A. V., Loginov I. V., Tumskiy R. S., Kosyreva I. V.** Simple and rapid determination of cephalexin by digital colorimetry using a laboratory-developed smartphone application / *Instrum. SGIMP Technol.* 2022. Vol. 50. N 2. P. 190 – 202. DOI: 10.1080/10739149.2021.1980005
19. **Tumskaia A. V., Kosyreva I. V.** Raped determination of beta-lactam antibiotics / *J. Anal. Chem.* 2022. Vol. 77. N 8. P. 981 – 986. DOI: 10.1134/S1061934822080172

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-12-22>

СКРИНИНГ ПРОБ И ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ СОДЕРЖАНИЙ 80 ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС

© Василий Григорьевич Амелин*, Илья Вадимович Батов,
Ольга Игоревна Лаврухина, Алексей Викторович Третьяков,
Леонид Карольевич Киш

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

*Статья поступила 14 апреля 2023 г. Поступила после доработки 24 апреля 2023 г.
Принята к публикации 25 мая 2023 г.*

Предложен экспрессный способ скрининга проб и определения остаточных содержаний 80 ветеринарных препаратов в пищевых продуктах при оценке их безопасности. В пробоподготовке исключена стадия твердофазной экстракции для очистки экстракта, при этом матричный эффект нивелирован применением изотопно-меченых стандартов. Применение способа изотопного разбавления позволило исключить стадию построения матричных градуировочных зависимостей и рассчитывать концентрации с использованием поправочных коэффициентов, найденных по стандартным водным растворам аналитов с ограниченным числом изотопно-меченых стандартов (по одному для каждого класса определяемых соединений). Пределы обнаружения лекарственных препаратов ($c_{\min} = 0,1 - 10$ нг/г) позволили определять их остаточные количества на уровне максимально-допустимых содержаний для пищевых продуктов.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография; tandemная масс-спектрометрия; метод изотопного разбавления; скрининг проб; остаточные содержания ветеринарных препаратов.

SCREENING AND SIMULTANEOUS DETERMINATION OF 80 VETERINARY DRUGS RESIDUES IN FOOD BY HPLC-MS/MS

© Vasiliy G. Amelin*, Ilya V. Batov, Olga I. Lavrukhina,
Alexey V. Tretyakov, Leonid K. Kish

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

Received April 14, 2023. Revised April 24, 2023. Accepted May 25, 2023.

A fast method of samples screening and determination of 80 veterinary drugs residues in food safety assessment is proposed. The solid-phase extraction for the extract purification in the sample preparation is excluded, at the same time the matrix effect is mitigated by the isotope-labeled standards using. The isotope dilution method allowed to exclude matrix calibration curves construction and calculate the concentration using correction coefficients found from analytes standard aqueous solutions and a limited number of isotope-labeled standards. The drugs residues limits of detection ($c_{\min} = 0,1 - 10$ ng/g) allowed their determination at the maximum permissible levels for food.

Keywords: high performance liquid chromatography; tandem mass spectrometry; isotopic dilution; samples screening; veterinary drugs residues.

Введение

В лабораторных исследованиях пищевой продукции и продовольственного сырья по показателям безопасности значительную роль играет производительность анализа. В продукции животноводства необходим контроль остаточных содержаний широкого спектра препаратов (сульфаниламидов, нитроимидазолов, пенициллинов,

антибиотиков тетрациклиновой группы, макролидов, хинолонов, β -агонистов и др.). Скрининг подразумевает исследование большого числа проб в рамках одного анализа на максимально широкий перечень показателей, позволяющее выявить несоответствия продукции регламентированным требованиям. В этом случае эффективным инструментом являются методики одновре-

менного определения остаточных содержаний лекарственных препаратов различных классов для ветеринарного применения и их метаболитов на основе хроматографических методов с tandem-масс-спектрометрическим детектированием [1]. Высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) и предварительной подготовкой образцов методом твердофазно-, жидкость-жидкостной экстракции (ТЖЭ, ЖЖЭ) в сочетании с последующей очисткой твердофазной экстракцией (ТФЭ), дисперсионной твердофазной экстракцией (ДТФЭ), а также QuEChERS, широко применяют в многокомпонентном анализе [2].

В режиме МС/МС идентификацию и определение проводят путем измерения соотношений m/z иона-предшественника и дочерних ионов [3]. Сочетание в методе ВЭЖХ-МС/МС разделения анализируемых веществ и возможности получения информации об их структуре обеспечивает однозначную идентификацию и надежное определение аналитов. Разработаны чувствительные методики, которые позволяют одновременно идентифицировать и определять множество соединений разных классов (табл. 1).

Несмотря на высокую селективность ВЭЖХ-МС/МС, определение ветеринарных препаратов в продовольственном сырье и продуктах питания требует сложной пробоподготовки. Поэтому для повышения производительности анализа необходима минимизация числа операций и продолжительности подготовки образцов, но при этом эффективное устранение (нивелирование) матричного эффекта. В случае tandem-масс-спектрометрического детектирования достаточно применения ТЖЭ, ЖЖЭ и последующего разбавления экстракта, а нивелировать влияние матрицы можно добавлением изотопно-меченых внутренних стандартов. Необходимо отметить, что задача скрининга решается эффективно и хроматографическими методами в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения, но соответствующее оборудование доступно не всем лабораториям в связи с высокой стоимостью.

Цель данной работы заключалась в разработке ВЭЖХ-МС/МС методики с минимальной предварительной пробоподготовкой для скрининга проб и определения остаточных количеств широкого спектра лекарственных препаратов ветеринарного назначения с использованием метода изотопного разбавления.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Хроматографическое разделение проводили с использованием ультравысокоэффективного жидкостного хроматографа

(УВЭЖХ) 1290 Infinity II LC System (Agilent, Санта-Клара, США) с колонкой Zorbax SB-C18 (150 × 2,0 мм, 5 мкм).

Аналиты идентифицировали с помощью масс-спектрометрической трехквадруольной системы QTrap 5500 (Sciex, Торонто, Канада). Использовали версию программного обеспечения Analyst Software 1.6.2. Система работала в режиме мониторинга заданных реакций положительных и отрицательных ионов с ионизацией молекул электрораспылением.

Реактивы. Использовали стандартные образцы тетрациклинов, макролидов, линкозамидов, плевомутилинов, сульфаниламидов, пенициллинов, нитроимидазолов, амфениколов, хинолонов и β -агонистов и соответствующие дейтерированные стандарты (содержание основного вещества не менее 90 %, Dr. Ehrenstorfer, Fluka, Sigma-Aldrich). Исходные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением соответствующей навески (с учетом содержания основного вещества) в метаноле (кроме растворов пенициллинов — их растворяли в смеси вода — метанол в объемном отношении 2:1). Хранили растворы при –20 °С не более 1 года. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов водой в день использования.

Для пробоподготовки и хроматографического разделения использовали ацетонитрил LC-MS grade (Scharlau, Барселона, Испания), метанол LC-MS grade (Merck, Дармштадт, Германия), муравьиную кислоту (чистота >98 %) (Carl Roth, Карлсруэ, Германия), натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия). Деионизованную воду получали с помощью установки для высокоэффективной очистки воды Direct-Q S (Millipore, Мольсайд, Франция).

Расходные материалы. В работе использовали полипропиленовые пробирки емк. 15 мл (Corning, Глендейл, США), нейлоновые мембранные фильтры 0,20 мкм (Agilent, Санта-Клара, США), микрофлаконы для хроматографирования емк. 2 мл (ALWSCI Technologies Co., Шаосин, Китай).

Пробы. Анализируемые пробы были получены ФГБУ «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ») в рамках государственного ветеринарного лабораторного мониторинга, осуществляемого Федеральной службой по ветеринарному и фитосанитарному надзору (Россельхознадзор). Мясо, печень, почки, шпик хранили при –20 °С в холодильнике в течение месяца. Перед анализом замороженные продукты измельчали с использованием бытового миксера; молоко, мед, яйца хранили при 4 °С в течение месяца. Перед анализом

Таблица 1. Характеристики ВЭЖХ-МС/МС методик одновременного определения ветеринарных препаратов
Table 1. Characteristics of HPLC-MS/MS in simultaneous determination of veterinary drugs

Число определяемых аналитов	Объект анализа	Пробоподготовка/степень извлечения, %	Колонка	Продолжительность хроматографирования, мин	Предел обнаружения/определения (мкг/кг, мкг/л)	Литература
13	Молоко	QuEChERS/62 – 125	XTerra C18 (50 × 3 мм, 3,5 мкм)	20	0,3 – 16,6/1,0 – 50,0	[4]
18	Молоко, курица, свинина, говядина	QuEChERS/73,9 – 135	Acclaim Polar Advantage II C18 (150 × 2,1 мм, 3 мкм)	26	0,1 – 0,21/0,03 – 0,66	[5]
23	Рыба и мясо	ТЖЭ/82 – 119	Phenomenex Aqua C18 (150 × 2,1 мм, 3 мкм)	18	0,3 – 15,0/0,8 – 45,3	[6]
26	Молоко	QuEChERS/75 – 120	Symmetry C18 (150 × 2,1 мм, 5 мкм)	10	—/8,0 – 12,0	[7]
63	Курица	ТЖЭ + ТФЭ-очистка/83 – 117	Acclaim 120 C18 (100 × 2,1 мм, 3 мкм)	12	0,01 – 0,3/0,02 – 1	[8]
64	Яйца	ЖЖЭ + ТФЭ-очистка/70,8 – 116,1	Proshell 120 EC-C18 (100 × 2,1 мм, 2,7 мкм)	19	0,005 – 2,00/0,015 – 6,00	[9]
85	Лизофилизованный яичный белок	ТЖЭ + ТФЭ-очистка/84 – 110	Halo C8 (100 × 2,1 мм, 2,7 мкм)	25	—	[10]
112	Мясо	ТЖЭ + ДТФЭ-очистка/95,6 – 101,0	XSelect HHS T3 (150 × 3 мм, 2,5 мкм)	25	0,2 – 13,6/0,9 – 48,0	[11]
115	Молоко, масло, рыба, яйца	ЖЖЭ, ТЖЭ + низкотемпературная очистка/50 – 120	Atlantis T3 C18 (100 × 2,1 мм, 3 мкм)	25	0,008 – 0,88/0,03 – 2,6	[12]
120	Мясо, яйца, молоко	ТЖЭ, ЖЖЭ + ТФЭ-очистка	Hypersil Gold C18 (150 × 2,1 мм, 5 мкм)	60	0,5 – 3,0/1,5 – 10,0	[13]
132	Молоко	ЖЖЭ + магнитная ДТФЭ/72 – 120	Acclaim 120 C18 (100 × 2,1 мм, 3 мкм)	25	0,015 – 0,3/0,05 – 1	[14]

яйца освобождали от скорлупы, объединяли 6 штук в одну пробу и тщательно перемешивали с использованием бытового миксера.

Пробоподготовка. При анализе образцов мяса, мясных продуктов, субпродуктов и яиц в полипропиленовую пробирку емк. 15 мл вносили 2,00 г тщательно измельченной пробы, добавляли 10,0 мл смеси 0,05 М раствора ЭДТА и ацетонитрила (20:80 % об.), перемешивали в течение 10 мин, затем центрифугировали в течение 10 мин (4000 об/мин) при 4 °С. Отбирали жидкий слой в новый флакон и упаривали при 40 °С в токе азота до 0,8 – 0,9 мл. Далее объем экстракта доводили деионизированной водой до 1 мл, перемешивали 5 с и фильтровали через мембранный фильтр 0,20 мкм в микрофлакон для хроматографирования.

При анализе образцов молока и молочных продуктов в полипропиленовую пробирку емк. 15 мл вносили 2,00 г тщательно перемешанной пробы, добавляли 8 мл ацетонитрила и 40 мг ЭДТА, перемешивали в течение 10 мин, затем центрифугировали в течение 10 мин (4000 об/мин) при 4 °С. Отбирали верхний слой в новый флакон и упаривали при 40 °С в токе азота до 0,8 – 0,9 мл. Далее объем экстракта доводили деионизированной водой до 1 мл, перемешивали 5 с и фильтровали через мембранный фильтр 0,20 мкм в микрофлакон для хроматографирования.

Идентификация и определение. Аналиты идентифицировали по полученным хроматограммам с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2 (ABSciex, Фреймингем, США). Неизвестную концентрацию аналита в пробе определяли методом изотопного разбавления. В анализируемую пробу вводили смесь

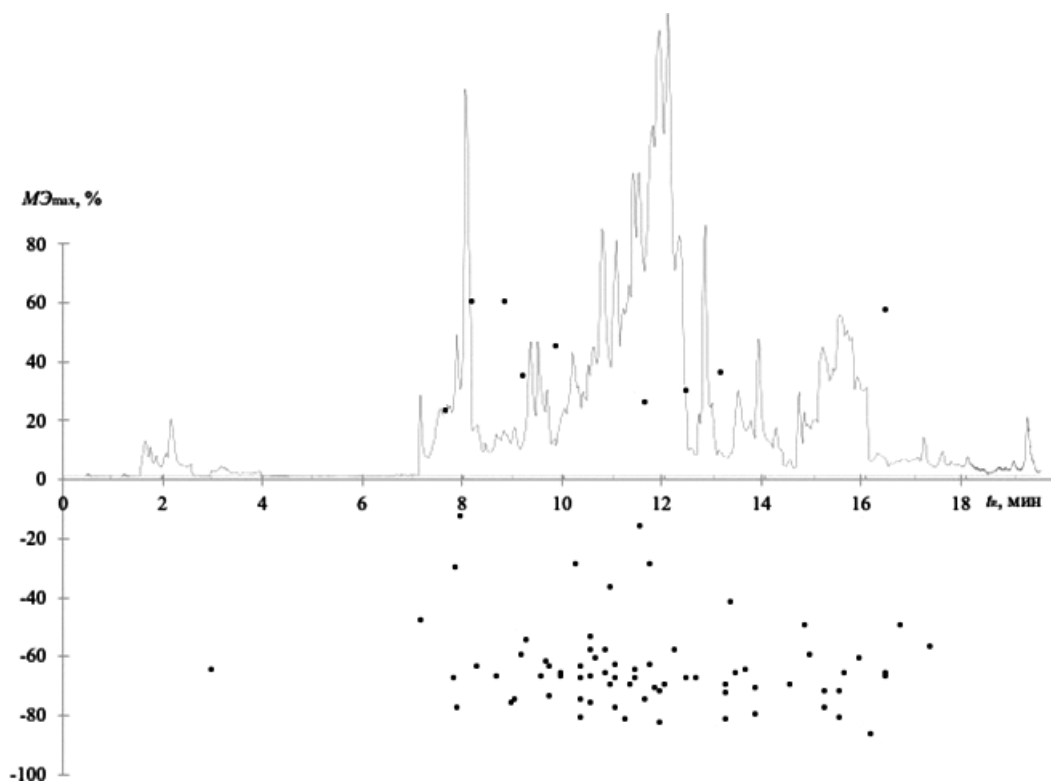


Рис. 1. Хромотограмма по общему ионному току для экстракта из печени (меда) и максимальный матричный эффект, распределенный по времени удерживания аналитов

Fig. 1. Chromatogram of the total ion current for the liver (honey) extract and the maximum matrix effect distributed by the analytes retention times

дейтерированных внутренних стандартов (5 – 50 нг/г), проводили анализ и концентрацию рассчитывали с использованием поправочных коэффициентов для каждого аналита (табл. 2):

$$c_x = c_{\text{доб}} S_x k / S_{\text{в.ст.х}},$$

где $c_{\text{доб}}$ — концентрация добавки внутреннего стандарта, нг/г; S_x , $S_{\text{в.ст.х}}$ — площади хроматографических пиков обнаруженного аналита в пробе и соответствующего данному классу аналитов внутреннего стандарта соответственно; k — поправочный коэффициент.

Поправочные коэффициенты (среднее значение) были предварительно рассчитаны для уровней концентраций 1, 10, 20, 50 и 100 нг/мл по соотношениям площадей пиков дейтерированных стандартов и стандартных растворов аналитов:

$$k = S_d / S_0,$$

где S_d , S_0 — площади хроматографических пиков внутреннего дейтерированного стандарта и аналита соответственно. Определение поправочного коэффициента для различных матриц (мясо, печень, молоко, мед, яйца, рыба) проводили аналогично введением в «чистые» пробы 1, 10, 20, 50 и 100 нг/г дейтерированных и недеитерированных

стандартов. Проводили пробоподготовку как описано выше, хроматографировали и по хроматограммам определяли S_d , S_0 .

Матричный эффект (%) оценивали по формуле:

$$\text{МЭ} = 100(C/D - 1),$$

где C , D — значения наклонов градуировочных графиков, полученных для экстрактов из матрицы и деионизированной воды соответственно в диапазоне 0,1 – 100 мкг/кг.

Условия хроматографического разделения и детектирования. В качестве подвижных фаз А и Б использовали 0,5 %-ные водный и метанольный растворы муравьиной кислоты соответственно. Скорость потока составляла 0,3 мл/мин. Осуществляли градиентное элюирование: 0 – 1 мин — 100 % А, 1 – 17 мин — градиентное уменьшение до 0 % А, 17 – 20 мин — 0 % А, 20 – 20,1 мин — 100 % А, 20,1 – 25 мин — уравнивание колонки (100 % А). Температура хроматографической колонки составляла 40 °С, объем вводимой пробы — 10 мкл.

Параметры работы масс-спектрометрического детектора: температура испарителя — 500 °С; напряжение на распыляющем капилляре — 5500 – 4500 В; давление газа соударений (азо-

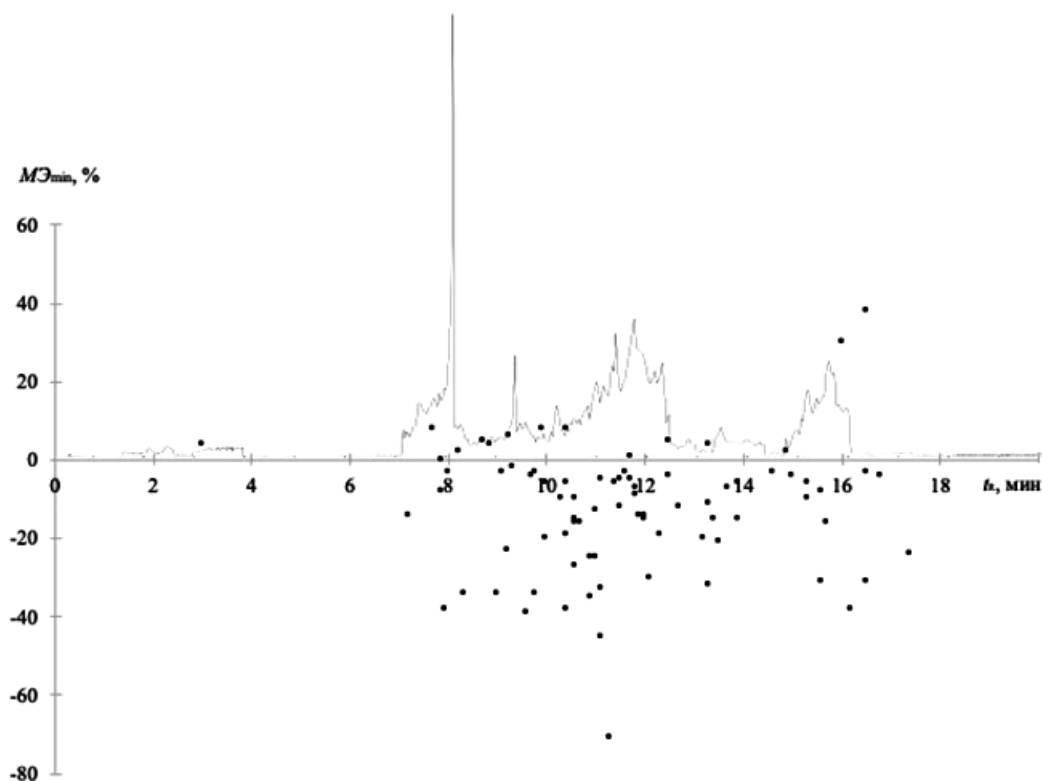


Рис. 2. Хроматограмма по общему ионному току для экстракта из молока (мяса) и минимальный матричный эффект, распределенный по времени удерживания аналитов

Fig. 2. Chromatogram of the total ion current for the milk (meat) extract and the minimum matrix effect distributed by the analytes retention times

та) — 41,37 кПа, осушающего и распыляющего газов — 275,79 кПа, завеса — 137,90 кПа.

Обсуждение результатов

Выбор условий пробоподготовки без очистки экстракта методом ТФЭ осуществляли для получения минимального матричного эффекта. Установлено, что при данных условиях матричный эффект максимален для печени и меда ($>-80\%$), минимален для молока, мяса различных животных ($>-40\%$). На рис. 1, 2 представлены хроматограммы экстрактов различных образцов и рассчитанные значения матричного эффекта. Как видно из рис. 1 и 2, значительное влияние матрица оказывает как раз в области времени удерживания исследуемых аналитов (7–17 мин). Для нивелирования такого матричного эффекта при определении концентраций аналитов применяли изотопно-меченые стандарты и прием изотопного разбавления.

В табл. 2 представлены аналитические характеристики определения восьмидесяти ветеринарных препаратов. Как видно из таблицы, поправочный коэффициент k имеет практически одинаковые значения для водных растворов аналитов и растворов различных матриц (молоко, мясо, субпродукты и пр.). Этот факт позволил

нам не использовать матричные градуировочные зависимости, как указано в ГОСТ [15–19], а рассчитать концентрации аналитов с применением метода изотопного разбавления. Кроме того, в ГОСТ [15, 17–19] для различных классов аналитов предписано применение нескольких изотопно-меченых стандартов, что, на наш взгляд, нерационально: мы предлагаем для каждого класса рассматриваемых соединений использовать один изотопно-меченый стандарт. Поправочный коэффициент k_1 в табл. 2 соответствует определяемым аналитам одного класса с одним изотопно-меченым стандартом, который указан в скобках после названия класса определяемых соединений в табл. 2.

В соответствии с разработанной методикой проводили скрининг проб пищевых продуктов на рассматриваемые аналиты. В случае выявления какого-либо соединения определяли его содержание расчетным способом, используя метод изотопного разбавления. В табл. 3 представлены некоторые результаты определения при выявлении остаточных количеств антибиотиков в пищевых продуктах. Как видно из таблицы, полученные результаты хорошо согласуются с результатами анализа по ГОСТ. Следует отметить, что при использовании данного способа скрининга проб и определения ветеринарных препаратов существ-

Таблица 2. Основные характеристики идентификации и определения ветеринарных препаратов
Table 2. General characteristics of veterinary drugs identification and determination

Аналит	Ион-предшественник, m/z	Дочерние ионы, m/z	Время удерживания, t _R , мин	Потенциал декарбонизации, В	Энергия столкновений, эВ	МЭ, % мин/макс	k вода/матрица (среднее значение)	k ₁ (среднее значение)	c _{мин} , мкг/кг
Сульфаниламиды (Сульфадиазол-D4)									
Сульфадиазин	251,1	156,1/108,1	8,7	50	20/31	+5/-67	0,34/0,30	1,61	1,0
Сульфатуанидин	215,1	156,1/60	3,0	50	19/19	+4/-65	2,03/1,94	2,21	1,0
Сульфациридин	250,1	156,1/184,1	9,3	50	24/25	-2/-55	0,39/0,32	0,62	1,0
Сульфадиазин-D4	257,1	162,1	8,7	50	23/15	+5/-67			
Сульфаметазин	279,1	186,1/124,1	10,6	50	23/31	-15/-67	0,75/0,77	0,53	0,5
Сульфаметразин	265,1	156,1/110,1	9,7	50	25/32	-4/-62	2,40/2,80	0,72	0,5
Сульфаклорпиридазин	285,1/287,1	156,1/156,1	11,4	50	23/22	-6/-70	4,15/4,94	3,21	0,5
Сульфадиметоксин	311,1	245,1/156,1	13,3	50	28/30	-11/-73	2,27/2,16	1,23	
Сульфаметизол	271,1	156,1/108,1	10,6	50	21/34	-27/-58	1,68/1,24	0,53	1,0
Сульфаметоксипиридазин	281,1	156,1/108,1	10,9	50	24/38	-35/-58	0,91/1,13	1,24	0,5
Сульфазтоксипиридазин	295,1	156,0/92,0	12,5	50	23/41	-4/-68	0,86/0,91	1,00	0,5
Сульфаметазин-D4	285,1	186,1	10,6	50	25/15	-15/-67			
Сульфацинокалин	301,1	156,1/146,1	13,7	50	24/30	-7/-65	0,38/0,41	3,03	1,0
Сульфаметоксазол	254,1	156,1/108,1	11,5	50	22/34	-12/-65	0,76/0,77	2,73	5,0
Сульфаметоксазол-D4	260,1	162,1	11,5	50	24/12	-12/-65			
Сульфатиазол	256,1	156,1/108,1	9,09	50	22/33	-3/-75	0,76/0,83	0,84	0,5
Сульфизоксазол	268,1	156/, 1/113,1	10,4	50	19/22	+8/-68	0,32/0,38	0,43	0,5
Сульфамоксол	268,1	156,1/113,1	10,4	50	22/29	-19/-64	0,46/0,48	0,54	0,5
Сульфадоксин	311,1	156,0/108,1	13,3	50	26/36	+4/-70	0,19/0,22	0,23	0,5
Сульфатиазол-D4	262,1	162,1	9,1	50	23/15	-3/-75			
Триметоприм	291,1	230,0/123,0	9,77	50	34/30	-34/-64	0,61/0,66	0,75	0,5
Триметоприм-D9	300,3	123,1	9,8	50	25/9	-34/-64			
Нитроимидазолы (Ипронидазол-D3)									
Гидроксиметилметил-нитроимидазол	158,1	140,0/94,0	7,88	50	16/30	0/-30	0,51/0,57	2,91	1,0
Гидроксиметилметил-нитроимидазол-D3	161,1	143,0	7,9	50	16/19	0/-30			
Метронидазол	172,1	128,0/82,0	7,93	50	18/31	-38/-78	0,89/0,91	0,53	0,5
Гидроксиметронидазол	188,1	123,0/126,0	7,18	50	16/23	-14/-48	1,38/1,33	0,91	1,0
Метронидазол-D4	176,1	132,1	7,9	50	18/20	-38/-78			

Аналит	Ион-предшественник, <i>m/z</i>	Дочерние ионы, <i>m/z</i>	Время удерживания, <i>t_R</i> , мин	Потенциал декартеризации, В	Энергия столкновений, эВ	МЭ, % мин/макс	<i>k</i> вода/матрица (среднее значение)	<i>k</i> ₁ (среднее значение)	<i>c</i> _{мин} , мкг/кг
Пенициллины (Пенициллин G-D7)									
Ронидазол	201,1	140,0/55,0	8,87	50	15/27	+4/+60	0,88/0,90	3,51	1,0
Тернидазол	186,1	128,0/82,0	9,25	50	20/33	+6/+35	0,47/0,46	0,74	0,5
Диметридазол	142,1	96,0/81,0	8,21	50	22/35	+2/+60	0,92/0,89	1,32	0,5
Тинидазол	248,1	121,0/93,0	9,9	50	20/25	+8/+45	0,47/0,41	0,64	0,5
Ронидазол-D3	204,1	143,0	8,9	50	15/9	+4/+60			
Гидроксипронидазол	186,1	168,0/122,0	11,7	50	18/27	+1/+26	0,09/0,13	0,91	1,0
Гидроксипронидазол-D3	189,1	171,0	11,7	50	27/9	+1/+26			
Ипронидазол	170,1	109,0/124,0	12,5	50	31/24	+5/+30	0,78/0,74	1,32	1,0
Ипронидазол-D3	173,1	127,0	12,5	50	24/9	+4/+34			
Тетрациклины (Демеклоциклин)									
Ампициллин	350,1	192,1/106,1	11,1	50	22/26	-33/-68	1,58/1,68	1,53	1,0
Амоксициллин	366,1	208,1/114,1	8,32	50	18/30	-34/-64	4,98/6,93	3,82	5,0
Пенициллин G-D7	342,1	183,1	15,7	50	18/15	-16/-66			
Клоксациллин (-)	434,1	390,1/293,1	16,8	-35	-10/-16	-4/-50	5,51/5,65	0,14	10,0
Диклоксациллин (-)	468,1	424,1/327	17,4	-55	-11/-16	-24/-57	4,40/4,24	0,93	5,0
Пенициллин G (-)	333,1	192,0/289,0	15,7	-60	-16/-11	-16/-66	2,28/2,39	0,33	5,0
Пенициллин V (-)	349,2	208,0/305,0	16,5	-60	-14/-11	-31/57	1,26/1,17	0,74	10,0
Оксациллин (-)	400,1	259,0/356,0	16,5	-55	-18/-12	-3/-67	0,25/0,26	0,53	10,0
Пенициллин G-D7 (-)	340,1	199,0	15,7	-66	-15	-10/-60			
Макролиды (Азитромицин-D3)									
Тетрациклин	445,2	410,2/427,2	10,4	70	25/18	-6/-75	0,49/0,43	0,45	1,0
Окситетрациклин	461,2	444,2/462,1	10,6	70	21/26	-16/-76	2,83/2,92	2,93	1,0
Доксициклин	445,2	428,2/410,1	13,3	70	23/32	-32/-82	0,46/0,49	0,51	1,0
Хлортетрациклин	479,1	444,1/462,1	12,1	70	28/22	-30/-70	1,06/1,02	1,04	1,0
Демеклоциклин	465,1	448,1	10,7	70	22/12	-25/-70			
Спирамицин	422,3	100,9/174,1	12,0	70	22/25	-15/-83	3,27/3,22	0,42	0,5
Тилмикозин	869,6	696,3/174,2	13,2	70	57/53	-20/36	2,51/2,46	1,43	0,5
Тулаграмин	806,6	577,3/158	10,3	70	33/48	-10/-29	2,80/2,60	0,83	0,5
Азитромицин-D3	752,7	594,5	12,1	70	39/20	-21/-30			
Эритромицин	734,5	158,0/576,2	15,0	70	35/27	-4/-60	0,32/0,29	0,63	0,5

Аналит	Ион-предшест- венник, <i>m/z</i>	Дочерние ионы, <i>m/z</i>	Время удерживания, <i>t_R</i> , мин	Потенциал дегастериза- ции, В	Энергия столкнове- ний, эВ	МЭ, % мин/макс	<i>k</i> вода/ матрица (среднее значение)	<i>k</i> ₁ (среднее значение)	<i>c</i> _{мин} , мкг/кг
Линкозамиды (Клиндамицин-D3)									
Тилозин	916,6	772,5/174	14,9	70	39/49	+2/-50	4,54/4,43	0,74	0,5
Кларитромицин	748,6	158/590,3	16,0	70	33/25	+30/-61	0,22/0,23	0,32	0,5
Тилвалозин	1042,6	229,0/174,0	16,5	70	50/47	+38/-66	3,31/3,46	0,63	0,5
Рокситромицин-D7	844,7	686,4	16,0	70	31/20	+15/-45			
Плевромутилины (Валнемулин-D6)									
Линкомицин	407,3	359,2/126	9,61	70	25/35	-39/-67	0,51/0,49	0,50	0,5
Клиндамицин	425,3	377,1/126	13,5	70	25/35	-21/-66	1,27/1,47	1,32	0,5
Пирлимидин	411,3	112,0/363,0	12,3	70	31/21	-19/-58	2,49/2,48	2,43	0,5
Клиндамицин-D3	428,4	380,0	13,5	70	26/26	-21/-66			
β-агонисты (Кленбутерол-D9)									
Циматерол	220,2	202,2/160,2	7,69	90	14/23	+8/+23	0,74/0,84	1,41	5,0
Циматерол-D7	227,4	209,4	7,7	90	16/9	+8/+23			
Цимбутерол	234,1	216,1/160,1	15,3	90	14/23	-10/-78	0,17/0,20	0,42	1,0
Ритодрин	288,1	121,1/270	9,2	90	31/19	-23/-60	1,29/1,21	0,23	1,0
Фенотерол	304,2	107,1/135,1	9,0	90	43/26	-34/-76	1,79/1,63	0,43	5,0
Цимбутерол-D9	243,4	161,4	15,3	90	21/9	-10/-78			
Кленбутерол	277	258,9/203,1	11,0	90	16/24	-25/-37	2,05/2,11	1,95	1,0
Гидроксиметил-кленбутерол	293,2	274,9/203,1	10,0	90	18/26	-20/-66	1,68/1,50	1,56	1,0
Кленбутерол-D9	286,1	268,0	11,0	90	17/9	-25/-37			
Салбутамола	240,1	222,1/148,3	8,0	90	16/26	-3/-13	2,43/2,32	0,54	5,0
Зилпатерол	262,2	244,1/185	13,9	90	17/33	-6/-71	1,05/1,08	0,75	1,0
Бромбутерол	367,1	349,1/292,8	11,7	90	18/24	-5/-75	1,92/1,94	0,84	1,0
Мабутерол	311,2	292,9/237	11,8	90	17/24	-7/-63	1,67/1,63	0,63	0,5
Тулобутерол	228,1	154,1/119,1	11,6	90	22/42	-3/-16	1,29/1,30	0,73	1,0
Тербуталин	226,3	152,3/125,3	7,85	90	27/33	-8/-68	4,46/4,47	0,44	1,0
Мабутерол-D9	320,2	238,2	11,8	90	26/9	-7/-63			
Мапентерол	325,1	237,1/217	12,7	90	22/34	-12/-68	0,31/0,38	0,93	0,5

Аналит	Ион-предшественник, m/z	Дочерние ионы, m/z	Время удерживания, t_R , мин	Потенциал декарбонизации, В	Энергия столкновений, эВ	МЭ, % мин/макс	k вода/матрица (среднее значение)	k_1 (среднее значение)	$c_{мин}$ мкг/кг
Кленпентерол	290,9	203,1/273	12,0	90	23/15	-14/-72	0,66/0,73	0,56	0,5
Изоксуприн	302,1	284,1/150,1	11,9	90	20/31	-14/-71	0,67/0,63	0,53	1,0
Мапентерол-D11	336,2	238,2	12,7	90	25/9	-12/-68			
Рактопамин	302,2	284,1/121,1	11,5	90	16/21	-5/-68	0,41/0,49	0,50	1,0
Кленпроперол	263,0	245/203,2	15,6	90	16/27	-8/-72	0,66/0,62	0,60	1,0
Рактопамин-D6	308,1	290,1	11,5	90	17/10	-5/-68			
Хинолоны (Энрофлоксацин-D5)									
Ципрофлоксацин	332,0	231/288,1	10,7	50	49/25	-16/-61	1,18/1,09	1,10	0,5
Ципрофлоксацин-D8	340,0	296,1	10,7	50	27/18	-16/-61			
Данофлоксацин	358,1	314,0/96,0	11,1	50	26/31	-5/-63	1,64/1,65	0,75	0,1
Дифлоксацин	400,2	356,0/299,0	11,1	50	29/40	-45/-78	1,85/1,79	1,44	0,1
Дифлоксацин-D3	403,2	299,1	11,1	50	42/9	-45/-78			
Энрофлоксацин	360,2	316,1/245,1	10,9	150	26/35	-25/-66	0,84/0,73	0,80	0,1
Офлоксацин	362,1	261/318,1	10,4	50	25/38	-38/-81	1,19/1,17	1,15	0,1
Ломефлоксацин	352,2	265,1/308,1	11,0	50	32/24	-13/-70	0,65/0,64	0,64	0,1
Энрофлоксацин-D5	365,2	321,2	10,9	150	28/9	-20/-60			
Налидиксовая кислота	233,1	187,0/215,0	15,3	50	35/21	-6/-72	1,00/1,10	1,10	1,0
Налидиксовая кислота-D5	238,1	192,1	15,3	50	35/15	-6/-70			
Норфлоксацин	320,1	276,3/302,3	10,6	150	23/27	-10/-54	1,85/1,89	1,00	0,1
Флюмеквин	262,1	202,0/244,0	15,6	50	42/22	-31/-81	0,45/0,54	0,84	1,0
Марбофлоксацин	363,0	345,1/320,1	10,0	50	33/20	-6/-67	1,50/1,66	0,53	0,1
Норфлоксацин-D5	325,2	307,1	10,6	180	31/9	-5/-53			
Оксилиновая кислота	262,1	216,1/244	13,9	50	35/24	-15/-80	1,33/1,21	1,83	1,0
Пипемидовая кислота	304,2	286,1/217	9,76	50	26/30	-3/-74	1,95/1,89	1,23	0,5
Оксилиновая кислота-D5	267,1	249,0	13,9	50	30/20	-10/-78			
Сарафлоксацин	386,2	342,1/299,1	11,3	50	26/38	-71/-82	0,46/0,51	2,23	0,5
Сарафлоксацин-D8	394,2	350,2	11,3	50	30/16	-71/-82			
Амфениколы (Хлорамфеникол-D5)									
Флорфеникол (-)	356,0	185,1/119,1	11,8	-70	26/45	-9/-29	0,59/0,53	0,56	1,0
Хлорамфеникол (-)	321,0	152,0/257,0	13,4	-60	24/16	-15/-42	0,95/0,93	0,94	0,2
Хлорамфеникол-D5 (-)	326,0	157,0	13,4	-60	25	-10/-39			

Таблица 3. Результаты анализа пищевых продуктов по разработанной методике и ГОСТ ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 3.** Results of the food analysis according to the developed methodology and GOST ($n = 3$; $P = 0.95$)

Объект анализа	Аналит	Найдено, мкг/кг (S_r)	
		Разработанная методика	ГОСТ
Мясо цыпленка бройлера	Ципрофлоксацин	43 ± 5 (0,05)	49 ± 3 (0,02)
Мясо курицы	Хлорамфеникол	$8,2 \pm 0,9$ (0,04)	$6,1 \pm 0,4$ (0,03)
Колбаса	Окситетрациклин	18 ± 4 (0,09)	12 ± 6 (0,20)
	Доксициклин	$8,0 \pm 0,3$ (0,02)	$8,0 \pm 0,9$ (0,05)
Говядина	Хлорамфеникол	20 ± 6 (0,12)	17 ± 4 (0,09)
Яйцо	Ципрофлоксацин	18 ± 2 (0,04)	16 ± 5 (0,13)
Рыба	Энрофлоксацин	84 ± 7 (0,03)	90 ± 6 (0,03)
	Ципрофлоксацин	$5,4 \pm 0,6$ (0,04)	$4,1 \pm 0,8$ (0,08)

венно сокращаются продолжительность и стоимость анализа.

Заключение

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией позволяет максимально эффективно решать повседневные лабораторные задачи, такие как скрининг проб и определение остаточных содержаний ветеринарных препаратов и их метаболитов в случае установления соответствия продукции регламентируемым требованиям. В работе рассмотрены упрощенная пробоподготовка и способ изотопного разбавления для определения концентрации 80 аналитов. Исключены стадии твердофазной экстракции, матричной градуировки. Предложено для каждого класса соединений использовать один изотопно-меченый стандарт. Установлено, что поправочный коэффициент не меняется при использовании водных растворов аналитов и аналитов, извлеченных из различных матриц. Для определения концентрации в пробу вводили изотопно-меченые стандарты (по одному из каждого класса), проводили пробоподготовку и хроматографирование, в случае обнаружения какого-либо лекарственного средства концентрацию рассчитывали с учетом поправочного коэффициента.

Финансирование

Работа выполнена на базе отдела безопасности пищевой и кормовой продукции ФГБУ «ВГНКИ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Regal P., Lamas A., Franco C. M., Cepeda A. Veterinary drugs: Progress in multiresidue technique / Encyclopedia of Food Chemistry // L. Melton, F. Shahidi, P. Varelis, Eds. — Academic Press, 2019. P. 470 – 480. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.21809-X

2. Лаврухина О. И., Амелин В. Г., Киш Л. К. и др. Определение остаточных количеств антибиотиков в объектах окружающей среды и пищевых продуктах / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 969 – 1015. DOI: 10.31857/S004445022211007X
3. Stickle D. F., Garg U. Validation, quality control, and compliance practice for mass spectrometry assays in the clinical laboratory / Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory // H. Nair, W. Clarke, Ed. — Academic Press, 2017. P. 63 – 76. DOI: 10.1016/B978-0-12-800871-3.00004-3
4. De Oliveira Arias J. L., Schneider A., Batista-Andrade J. A., et al. Chitosan from shrimp shells: A renewable sorbent applied to the clean-up step of the QuEChERS method in order to determine multi-residues of veterinary drugs in different types of milk / Food Chem. 2018. Vol. 240. P. 1243 – 1253. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.08.041
5. Neely S., Martin J., da Cruz N. F., et al. Application of dispersive solid phase extraction for trace analysis of toxic chemicals in foods / J. Chromatogr. B. 2018. Vol. 1092. P. 65 – 71. DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.05.043
6. Al Tamim A., Alzahrani S., Al-Subaie S., et al. Fast simultaneous determination of 23 veterinary drug residues in fish, poultry, and red meat by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / Arab. J. Chem. 2022. Vol. 15. N 10. 104116. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104116
7. Imamoglu H., Oktem Olgun E. Analysis of Veterinary Drug and Pesticide Residues Using the Ethyl Acetate Multiclass/Multiresidue Method in Milk by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / J. Anal. Methods Chem. 2016. 2170165. DOI: 10.1155/2016/2170165
8. Мелехин А. О., Толмачева В. В., Шубина Е. Г. и др. Применение сверхсшитого полистирола для многокомпонентной твердофазной экстракции остатков 63 ветеринарных препаратов при их определении в курином мясе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии — тандемной масс-спектрометрии / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 708 – 722. DOI: 10.31857/S0044450221060049
9. Wang K., Lin K., Huang X., Chen M. A simple and fast extraction method for the determination of multiclass antibiotics in eggs using LC-MS/MS / J. Agric. Food Chem. 2018. Vol. 65 P. 5064 – 5073. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01777
10. Piatkowska M., Gbylik-Sikorska M., Gajda A., et al. Multiresidue determination of veterinary medicines in lyophilized egg albumen with subsequent consumer exposure evaluation / Food Chem. 2017. Vol. 229. P. 646 – 652. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.02.147
11. Casey C. R., Andersen W. C., Williams N. T., et al. Multiclass, Multiresidue Method for the Quantification and Confirmation of 112 Veterinary Drugs in Game Meat (Bison, Deer, Elk, and Rabbit) by Rapid Polarity Switching Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / J. Agric. Food Chem. 2021. Vol. 69. N 4. P. 1175 – 1186. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c01422

12. **Chen D., Yu J., Tao Y., et al.** Qualitative screening of veterinary anti-microbial agents in tissues, milk, and eggs of food-producing animals using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. B*. 2016. Vol. 1017 – 1018. P. 82 – 88. DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.02.037
13. **Dasenaki M. E., Thomaidis N. S.** Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2015. Vol. 880. P. 103 – 121. DOI: 10.1016/j.aca.2015.04.013
14. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Goncharov N. O., et al.** Multi-class, multi-residue determination of 132 veterinary drugs in milk by magnetic solid-phase extraction based on magnetic hypercrosslinked polystyrene prior to their determination by high-performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry / *Food Chem.* 2022. Vol. 387. 132866. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132866
15. ГОСТ 34533–2019. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания сульфаниламидов, нитроимидазолов, пенициллинов, амфениколов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. — М.: Стандартинформ, 2019. — 17 с.
16. ГОСТ 31694–2012. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. — М.: Стандартинформ, 2013. — 20 с.
17. ГОСТ 34136–2017. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания макролидов, линкозамидов и плевромутилинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. — М.: Стандартинформ, 2018. — 13 с.
18. ГОСТ 33486–2015. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые, комбикорма, объекты биологического животного происхождения. Метод определения содержания β -адрено-стимуляторов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. — М.: Стандартинформ, 2020. — 19 с.
19. ГОСТ 32797–2014. Межгосударственный стандарт. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания хинолонов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. — М.: Стандартинформ, 2015. — 14 с.
6. **Al Tamim A., Alzahrani S., Al-Subaie S., et al.** Fast simultaneous determination of 23 veterinary drug residues in fish, poultry, and red meat by liquid chromatography/tandem mass spectrometry / *Arab. J. Chem.* 2022. Vol. 15. N 10. 104116. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.104116
7. **Imamoglu H., Oktem Olgun E.** Analysis of Veterinary Drug and Pesticide Residues Using the Ethyl Acetate Multiclass/Multiresidue Method in Milk by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / *J. Anal. Methods Chem.* 2016. 2170165. DOI: 10.1155/2016/2170165
8. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Dmitrienko S. G., et al.** Using hypercrosslinked polystyrene for the multicomponent solid-phase extraction of residues of 63 veterinary preparations in their determination in chicken meat by high-performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 8. P. 946 – 959. DOI: 10.1134/S1061934821060046
9. **Wang K., Lin K., Huang X., Chen M.** A simple and fast extraction method for the determination of multiclass antibiotics in eggs using LC-MS/MS / *J. Agric. Food Chem.* 2018. Vol. 65. P. 5064 – 5073. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01777
10. **Piatkowska M., Gbylik-Sikorska M., Gajda A., et al.** Multiresidue determination of veterinary medicines in lyophilized egg albumen with subsequent consumer exposure evaluation / *Food Chem.* 2017. Vol. 229. P. 646 – 652. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.02.147
11. **Casey C. R., Andersen W. C., Williams N. T., et al.** Multi-class, Multiresidue Method for the Quantification and Confirmation of 112 Veterinary Drugs in Game Meat (Bison, Deer, Elk, and Rabbit) by Rapid Polarity Switching Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / *J. Agric. Food Chem.* 2021. Vol. 69. N 4. P. 1175 – 1186. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c01422
12. **Chen D., Yu J., Tao Y., et al.** Qualitative screening of veterinary anti-microbial agents in tissues, milk, and eggs of food-producing animals using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. B*. 2016. Vol. 1017 – 1018. P. 82 – 88. DOI: 10.1016/j.jchromb.2016.02.037
13. **Dasenaki M. E., Thomaidis N. S.** Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2015. Vol. 880. P. 103 – 121. DOI: 10.1016/j.aca.2015.04.013
14. **Melekhin A. O., Tolmacheva V. V., Goncharov N. O., et al.** Multi-class, multi-residue determination of 132 veterinary drugs in milk by magnetic solid-phase extraction based on magnetic hypercrosslinked polystyrene prior to their determination by high-performance liquid chromatography — tandem mass spectrometry / *Food Chem.* 2022. Vol. 387. 132866. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132866
15. GOST 34533–2019. Interstate standard. Food products, food raw materials. Method for determination of sulfonamides, nitroimidazoles, penicillins, amphenicols by high performance liquid chromatography-mass spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2019. — 17 p. [in Russian].
16. GOST 31694–2012. Interstate standard. Food products, food raw materials. Method of determination of the antibiotic residues of tetracycline group by High Performance Liquid Chromatography — Mass Spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2013. — 20 p. [in Russian].
17. GOST 34136–2017. Interstate standard. Food products, food raw materials. Method for determination of the residual content of macrolides, lincosamides and pleuromutilins by high performance liquid chromatography — mass spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2018. — 13 p. [in Russian].
18. GOST 33486–2015. Interstate standard. Food products, mixed feeds, biological objects of animal origin. Method for determination of β -agonists by high performance liquid chromatography — mass spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2020. — 19 p. [in Russian].
19. GOST 32797–2014. Interstate standard. Food products, food raw materials. Method for determination of the chynolony content by high performance liquid chromatography with mass spectrometry detector. Moscow: Standartinform, 2015. — 14 p. [in Russian].

REFERENCES

1. **Regal P., Lamas A., Franco C. M., Cepeda A.** Veterinary drugs: Progress in multiresidue technique / *Encyclopedia of Food Chemistry* // L. Melton, F. Shahidi, P. Varelis, Eds. — Academic Press, 2019. P. 470 – 480. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.21809-X
2. **Lavrukhina O. I., Amelin V. G., Kish L. K., et al.** Determination of Residual Amounts of Antibiotics in Environmental Samples and Food Products / *J. Anal. Chem.* 2022. Vol. 77. N 11. P. 1399 – 1412. DOI: 10.1134/S1061934822110077
3. **Stickle D. F., Garg U.** Validation, quality control, and compliance practice for mass spectrometry assays in the clinical laboratory / *Mass Spectrometry for the Clinical Laboratory* // H. Nair, W. Clarke, Ed. — Academic Press, 2017. P. 63 – 76. DOI: 10.1016/B978-0-12-800871-3.00004-3
4. **De Oliveira Arias J. L., Schneider A., Batista-Andrade J. A., et al.** Chitosan from shrimp shells: A renewable sorbent applied to the clean-up step of the QuEChERS method in order to determine multi-residues of veterinary drugs in different types of milk / *Food Chem.* 2018. Vol. 240. P. 1243 – 1253. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.08.041
5. **Neely S., Martin J., da Cruz N. F., et al.** Application of dispersive solid phase extraction for trace analysis of toxic chemicals in foods / *J. Chromatogr. B*. 2018. Vol. 1092. P. 65 – 71. DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.05.043

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-23-30>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРИСТОЛОХИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИММУНОСЕНСОРА НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© Екатерина Вячеславовна Бизина^{1*}, Анна Андреевна Полосина¹,
Ольга Вячеславовна Фарафонова¹, Сергей Александрович Еремин²,
Татьяна Николаевна Ермолаева¹

¹ Липецкий государственный технический университет, Россия, 398600, г. Липецк, ул. Московская, стр. 30,
*e-mail: katarina.bizina1821@mail.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, стр. 1.

*Статья поступила 25 апреля 2023 г. Поступила после доработки 2 июня 2023 г.
Принята к публикации 22 июня 2023 г.*

Представлена методика определения аристолохиевой кислоты (АА) в пищевой продукции с использованием пьезоэлектрического иммуносенсора, в качестве распознающего слоя которого служили магнитные углеродные наноконпозиты (МУНК) с иммобилизованными на их поверхности белковыми конъюгатами АА. Изучены способы синтеза магнитных ядер Fe_3O_4 и их закрепление на поверхности многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Методом ИК-спектроскопии установлено, что формирование распознающего слоя сенсора происходит вследствие образования ковалентных связей между аминогруппами конъюгатов АА и карбоксильными группами УНТ. Определены концентрации белковых конъюгатов на основе овальбумина (OVA) и бычьего сывороточного альбумина (BSA) (0,3 и 0,2 мг/мл) и степень разбавления антител (0,25), обеспечивающие оптимальные характеристики пьезоэлектрического иммуносенсора. Установлены метрологические характеристики определения АА предложенным способом: диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения АА при применении пьезоэлектрического иммуносенсора с распознающим слоем на основе МУНК/АА-OVA и МУНК/АА-BSA составляют (нг/мл): 50 – 400 и 10; 100 – 300 и 50 соответственно. Сенсор апробирован при определении АА в образцах китайского фиточая и БАД для похудения. В чае кислота не обнаружена, а в БАД ее содержание составляет 3,2 мкг/г.

Ключевые слова: аристолохиевая кислота; пьезоэлектрический иммуносенсор; магнитные наноконпозиты; многостенные углеродные нанотрубки; магнитные наночастицы.

DETERMINATION OF ARISTOLOCHIC ACID USING A PIEZOELECTRIC IMMUNOSENSOR BASED ON MAGNETIC CARBON NANOCOMPOSITES

© Ekaterina V. Bizina^{1*}, Anna A. Polosina¹, Olga V. Farafonova¹,
Sergey A. Eremin², Tatyana N. Ermolaeva¹

¹ Lipetsk State Technical University, 30, Moskovskaya ul. , Lipetsk, 398600, Russia; *e-mail: katarina.bizina1821@mail.ru

² M. V. Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia.

Received April 25, 2023. Revised June 2, 2023. Accepted June 22, 2023.

A technique for the determination of aristolochic acid (AA) in food products using a piezoelectric immunosensor is presented. Magnetic carbon nanocomposites (MCNC) were used as the recognition layer of the sensor, on the surface of which protein conjugates of AA were immobilized. Abstract-Methods for the synthesis of Fe_3O_4 magnetic nuclei and their attachment to the surface of multi-walled carbon nanotubes (CNTs) have been studied. Using IR spectrometry, it was found that the formation of the recognition layer of the sensor occurs due to the formation of covalent bonds between the amino groups of AA conjugates and carboxyl groups of CNTs. The concentrations of protein conjugates based on ovalbumin (OVA) and bovine serum albumin (BSA) (0.3 and 0.2 mg/ml) and the degree of antibody dilution (0.25) were determined, which provide optimal characteristics of the piezoelectric immunosensor. The metrological characteristics of the method for determining AA have been established. The range of determined concentrations of AA and the limit of detection when using a piezoelectric immunosensor with a recognition layer based on MUNA/AA-OVA and MUNA/AA-BSA are (ng/ml): 50 – 400 and 10; 100 – 300 and 50, respectively. The sensor has been tested in the determination of AA in samples of Chinese herbal

tea and dietary supplements for weight loss. No acid was found in tea, and in dietary supplements, the acid content is 3.2 µg/g.

Keywords: aristolochic acid; piezoelectric immunosensor; magnetic nanocomposites; multi-walled carbon nanotubes; magnetic nanoparticles.

Введение

Аристолохиевая кислота (АА) — действующий компонент многолетних трав и древесных лиан семейства кирказоновых, который обладает мочегонными и тонизирующими свойствами, а также антиинфекционным воздействием на мочевыделительную систему. Однако в 90-х годах прошлого века было установлено, что наряду с благотворным воздействием на организм АА при регулярном употреблении вызывает злокачественные новообразования и заболевания токсической интерстициальной нефропатией (аристолохиевой нефропатией) [1 – 3]. По этой причине АА в продуктах питания и лекарственных средствах запрещена более чем в 20 странах мира, в том числе и в России (с 2008 г.). Несмотря на это в Азии АА в микроконцентрациях до сих пор используют в качестве компонента биологически активных добавок (БАД) для похудения, противопаразитарных препаратов и средств против бессонницы [4, 5]. Ее появление возможно и в других странах, поскольку БАД не всегда проходят токсикологическую экспертизу при пересечении границы. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка методики определения АА в БАД и растительном сырье.

В настоящее время для определения АА используют хроматографические методы анализа, в частности, высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), обеспечивающую низкий предел обнаружения и широкий диапазон определяемых содержаний АА [6 – 9]. Однако подобный анализ требует продолжительной пробоподготовки, что стимулирует появление новых более экспрессных методик определения АА.

Все чаще для определения следовых концентраций аналитов в пище, растительном сырье и биологических жидкостях применяют пьезоэлектрические иммуносенсоры, характеризующиеся высокой чувствительностью и селективностью, связанной с природой распознающих молекул. Пьезоэлектрические гравиметрические иммуносенсоры позволяют проводить прямое определение целевых аналитов в пробе без применения специальных меток в присутствии больших количеств мешающих компонентов [10 – 14]. Для повышения чувствительности определения разработаны различные приемы, обеспечивающие увеличение площади поверхности сенсора, например, путем применения магнитных углеродных наноконструкций (МУНК) — многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), модифицирован-

ных магнитными наночастицами (МНЧ) Fe_3O_4 . Применение магнитных углеродных наноконструкций способствует не только увеличению площади активной поверхности распознающего слоя сенсора, но и позволяет осуществлять формирование рецепторного слоя под действием внешних магнитных сил [15, 16].

Цель работы — разработка пьезоэлектрического иммуносенсора с распознающим слоем на основе магнитных углеродных наноконструкций для определения аристолохиевой кислоты в растительном сырье и биологически активных добавках.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реагенты: янтарную кислоту ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) («Реахим», Россия), раствор аристолохиевой кислоты в метаноле, конъюгаты аристолохиевой кислоты на основе альбумина яичного белка (OVA) — АА-OVA и бычьего сывороточного альбумина (BSA) — АА-BSA, поликлональные антитела к аристолохиевой кислоте (anti-AA) (МГУ им. М. В. Ломоносова). Селективность определения АА оценивали с применением мукофенольной кислоты, танина («ЛенРеактив», Россия), сорбиновой кислоты и резорцина («Реахим», Россия). Использовали следующие неорганические соединения: кристаллогидраты хлоридов двух- и трехвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), кристаллогидрат сульфата двухвалентного железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), гидроксид натрия (NaOH) («Реахим», Россия); аммиак водный ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25 %-ный раствор) («База № 1 Химреактивов», Россия), азотную ($\rho = 1,513 \text{ г/см}^3$) и серную ($\rho = 1,836 \text{ г/см}^3$) кислоты («Реахим», Россия). Перевод магнитных углеродных наноконструкций в дисперсное состояние осуществляли с помощью Triton X-100 (Sigma-Aldrich, США). Для активации карбоксильных групп МУНК использовали смесь, включающую N-гидроксисукцинимид (NHS) и N-этил-N'-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорид (EDAC) (Sigma-Aldrich, США). Очистку поверхности золотого электрода пьезоэлектрического сенсора проводили с использованием соляной кислоты ($\rho = 1,198 \text{ г/см}^3$) («Реахим», Россия), ацетона и этилового спирта (Quimica, Испания).

Для предотвращения агломерации магнитных углеродных наноконструкций применяли УЗ-ванну («ПСБ-Галас», Россия). Для определения размеров и формы синтезированных магнитных наночастиц использовали сканирующий

зондовый микроскоп Solver P47-PRO («Нанотехнология-МДТ», Россия).

Образование химических связей между конъюгатами АА и магнитными углеродными нанокompозитами контролировали с использованием ИК-Фурье спектрометра Itraffinity (Shimadzu, Япония). Для регистрации ИК-спектров композиты наносили на пластину из кристаллического кремния «КЭС-0,01» («ПРОМТЕХ», Россия).

В качестве сенсоров применяли пьезоэлектрические резонаторы АТ-среза диаметром 8 мм и собственной частотой колебаний 10 МГц с золотыми электродами, расположенными по обе стороны кварцевой пластины (ЗАО «ЭТНА», Россия). Регистрацию аналитического сигнала проводили с использованием прибора CPNA-330 (ЗАО «ЭТНА», Россия) после нанесения на распознающий слой анализируемого раствора, промывания от несвязавшихся компонентов и высушивания до постоянной массы.

Массу покрытия рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [17]:

$$\Delta f = - \frac{2,3 f_0^2 \cdot 10^6 \Delta m}{A},$$

где Δf — изменение частоты колебаний кристалла кварца, Гц; f_0 — собственная частота колебаний кристалла, 10 МГц; Δm — масса нанесенного на электрод покрытия, г; A — площадь поверхности электрода, 0,10066 см².

Устойчивость биослоя оценивали по числу повторных циклов измерений (N), при котором аналитический сигнал сенсора не отличался более чем на 5 %.

Синтез магнитных углеродных нанокompозитов. Предварительно получали магнитные наночастицы Fe₃O₄, синтезированные различными способами по методу соосаждения с применением солей железа (II, III) и растворов щелочей (NaOH или NH₃ · H₂O) [18 – 21] (табл. 1).

Для синтеза МУНК использовали многостенные углеродные нанотрубки, предоставленные Институтом катализа им. Г. К. Борескова (СО РАН, Новосибирск, Россия). Активацию УНТ проводили путем их обработки смесью HNO₃ и H₂SO₄ (3:1) в соответствии с методом, описанным в работе [22].

Магнитные углеродные нанокompозиты получали согласно методике [16]: смешивали 300 мг МНЧ и 100 мг УНТ и диспергировали в 30 мл дистиллированной воды в течение 30 мин. Полученный магнитный углеродный нанокompозит выделяли при помощи неодимового магнита и высушивали до постоянной массы.

Для перевода магнитных углеродных нанокompозитов в дисперсное состояние навеску МУНК массой 1 мкг вносили в 1 %-ый водный раствор Triton X-100 (1 мл) и подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 ч, нагревая до 90 °С в течение первых 15 мин [15].

Формирование иммуноаффинного слоя. Так как молекула АА обладает небольшой молекулярной массой, определение проводили в конкурентном формате иммуноанализа. Для активации карбоксильных групп на поверхности УНТ использовали 1 %-ный водный раствор Triton X-100 объемом 200 мкл, содержащий EDAC и NHS массой 2,5 и 5 мг соответственно. К 10 мкл дисперсии нанокompозита добавляли 10 мкл активационной смеси, оставляли на 20 мин, после чего вносили 10 мкл белкового конъюгата АА. Полученную дисперсию выдерживали 12 ч при температуре 4 °С.

Для формирования распознающего слоя золотой электрод сенсора очищали 1 mM раствором соляной кислоты, ацетоном и спиртом, помещали в ячейку детектирования над неодимовым магнитом [15] и наносили 2 мкл дисперсии нанокompозита на основе МУНК и белкового конъюгата АА. Сенсор выдерживали при температуре 20 – 25 °С в течение 90 мин, затем промывали 200 мкл дистиллированной воды и сушили в потоке теплого воздуха до постоянной массы.

Селективность распознающего покрытия оценивали по коэффициентам перекрестного реагирования (ПР, %):

$$\text{ПР} = (\Delta f_{\text{меш}} / \Delta f_{\text{цел}}) \cdot 100,$$

где $\Delta f_{\text{меш}}$, $\Delta f_{\text{цел}}$ — аналитический сигнал сенсора при определении мешающего и целевого соединения соответственно, Гц.

Пробоподготовка. Пробоподготовку образцов китайского чая для похуждения «Летающая лас-

Таблица 1. Условия получения МНЧ

Table 1. Conditions for obtaining MNP

Номер способа	1	2	3	4
Соли Fe ²⁺ и Fe ³⁺	FeCl ₂ · 4H ₂ O, FeCl ₃ · 6H ₂ O	FeSO ₄ · 7H ₂ O, FeCl ₃ · 6H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O, FeCl ₃ · 6H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O, FeCl ₃ · 6H ₂ O
Осадитель	NH ₃ · H ₂ O	NaOH	NaOH	NH ₃ · H ₂ O
Способ внесения осадителя	Единовременно	Единовременно	По каплям	Единовременно
t , °С	80	25	80	90
pH	7	7	9	7

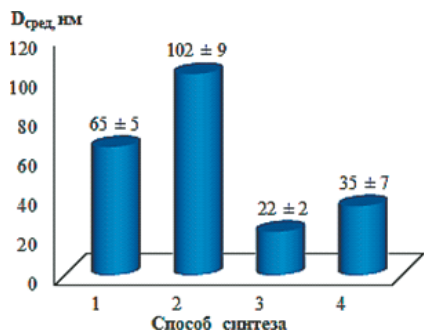


Рис. 1. Зависимость диаметра МНЧ от способа синтеза
Fig. 1. Dependence of MNP diameter on the synthesis method

точка» проводили следующим образом: 1 пакетик чая (2 г) заливали 200 мл кипящей дистиллированной воды и выдерживали 3 – 5 мин.
Для осуществления пробоподготовки БАД «Плоский живот» таблетку препарата растворяли в 200 мл дистиллированной воды и отфильтровывали осадок, который дважды промывали этиловым спиртом для перевода АА в раствор.

Обсуждение результатов

Формирование распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора на основе магнитных углеродных нанокompозитов. Чувствительность определения с помощью пьезоэлектрического гравиметрического иммуносенсора существенно зависит от массы распознающего слоя. Использование тяжелого распознающего слоя может привести к сужению диапазона определяемых концентраций аналита и даже к срыву аналитического сигнала сенсора, поэтому в пьезоэлектрических иммуносенсорах рекомендовано использовать МУНК, полученные с применением МНЧ минимального диаметра. Такие МНЧ проявляют высокие магнитные свойства [23], что обеспечивает устойчивость распознающего слоя, полученного под действием внешнего магнитного поля. Минимальный диаметр синтезированных нами МНЧ (способ 3) составляет 22 ± 4 нм (рис. 1). Диаметр МНЧ, полученных способами 1

Таблица 2. Характеристики УНТ и значения массы подложки (МУНК) и распознающего слоя (МУНК/АА-OVA) (n = 5; P = 0,95)

УНТ		Масса МУНК, мкг	Масса МУНК/АА-OVA, мкг	N
d, нм	l, мкм			
10	1	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,0	31
7,8	40	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	23
10	35	2,5 ± 0,1	2,7 ± 0,3	17

и 2, в два и более раз превышает диаметр частиц, синтезированных способом 3, что приводит к сужению диапазона определяемых содержаний АА, а МНЧ, полученные способом 4, существенно различаются по размеру и поэтому непригодны для применения в пьезоэлектрических сенсорах.
Масса распознающего слоя также зависит от характеристик применяемых УНТ — длины, диаметра и структуры. Методом пьезокварцевого микровзвешивания оценивали массу слоя на основе МУНК и МУНК/АА-OVA, закрепленного на поверхности пьезоэлектрического сенсора под действием внешнего магнитного поля (табл. 2).
Покрытие на базе УНТ длиной 1 мкм имеет минимальную массу и характеризуется высокой устойчивостью (N = 31). Использование в МУНК УНТ большей длины сопровождалось увеличением массы распознающего слоя МУНК/АА-OVA и приводило к снижению его стабильности, так как МНЧ, расположенные на поверхности нанотрубок, не обеспечивали надежного закрепления магнитных нанокompозитов.
В качестве распознающих молекул применяли белковые конъюгаты АА — АА-BSA и АА-OVA, иммобилизацию которых на поверхности МУНК осуществляли за счет образования ковалентных связей между активированными карбоксильными группами углеродных нанотрубок и аминокетонами молекул белков (рис. 2). Методом ИК-спектроскопии контролировали образование связей путем сравнения ИК-спектров МУНК, конъюгата АА — АА-OVA и нанокompозита МУНК/АА-OVA (рис. 3).
Смещение и уширение пика, характерного для карбоксильной группы, в ИК-спектре МУНК/АА-OVA относительно ИК-спектра МУНК с 1710 до 1750 см⁻¹ свидетельствуют об участии COOH-групп углеродных нанотрубок в образовании связи с молекулами конъюгата. Более четкое проявление серии пиков в области 3600 – 3400 см⁻¹ на спектре МУНК/АА-OVA по сравнению со спектром АА-OVA подтверждает связывание конъюгата с магнитным нанокompозитом за счет аминокетонных групп белка. Об успешном связывании композита с АА также свидетельствует проявление пика –NO₂ в спектре МУНК/АА-OVA, характерного для молекулы АА. Существенное уменьшение интенсивности пика при 2860 см⁻¹ в спектре МУНК/АА-OVA по сравнению со спектром МУНК связано с образованием комплексных соединений белковых молекул с Triton X-100.
Разработка методики определения аристолохиевой кислоты с помощью пьезоэлектрического сенсора. Концентрация конъюгата, иммобилизуемого на поверхности электрода, влияет на чувствительность определения АА с использованием пьезоэлектрического сенсора. Рабочие

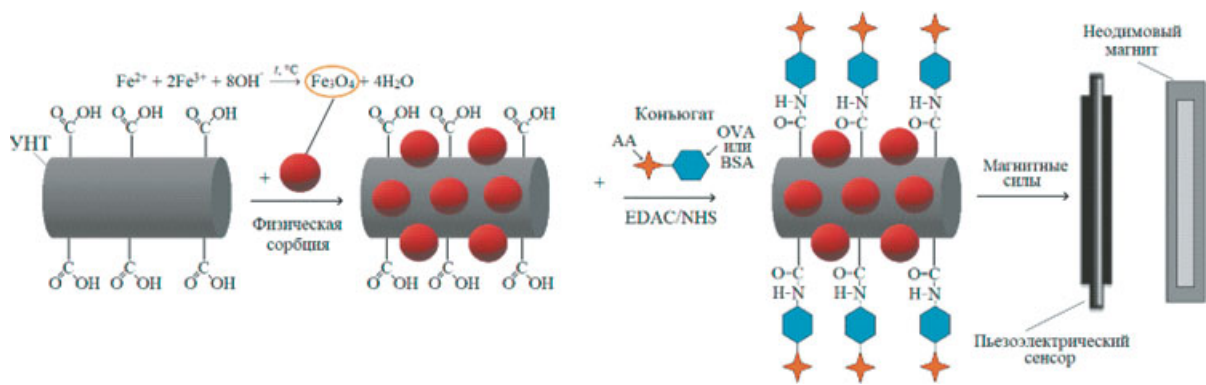


Рис. 2. Схема формирования рецепторного слоя
Fig. 2. Scheme of the formation of the receptor layer

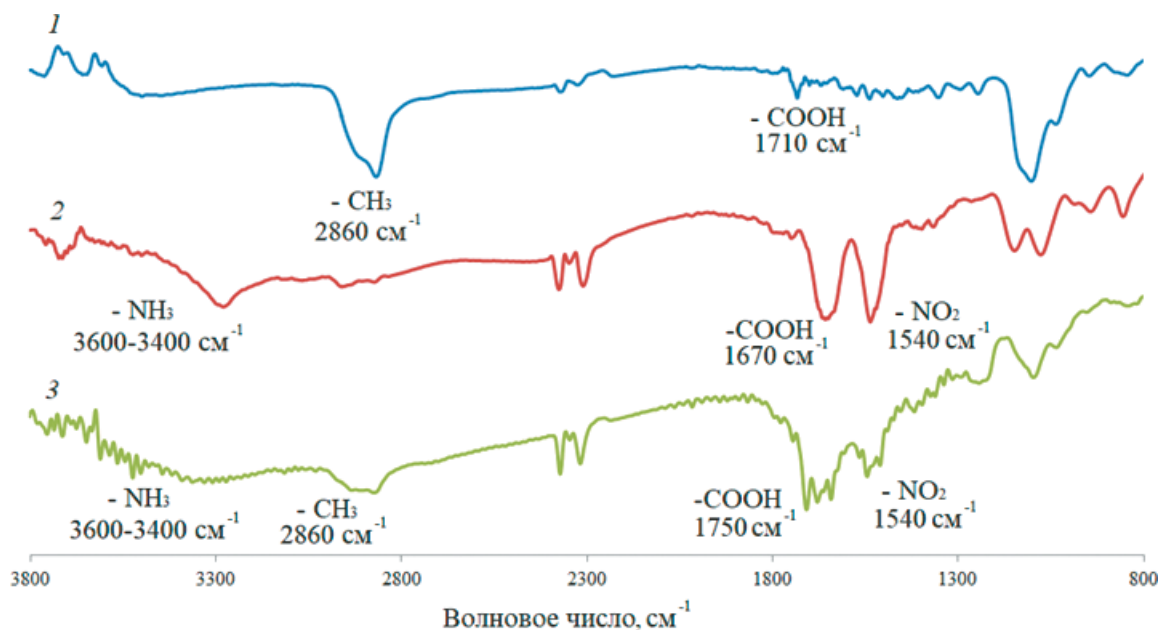


Рис. 3. ИК-спектры: 1 — МУНК; 2 — АА-ОВА; 3 — МУНК/АА-ОВА
Fig. 3. IR-spectra: 1 — MUNC; 2 — AA-OVA; 3 — MUNC/AA-OVA

концентрации АА-BSA и АА-ОВА определяли по максимуму на графике зависимости изменения частоты колебаний кварцевой пластины сенсора от концентрации соответствующего конъюгата, нанесенного в составе смеси МУНК/конъюгат на поверхность электрода сенсора (рис. 4, а).
Концентрации АА-BSA и АА-ОВА составили 0,2 и 0,3 ммоль/л соответственно. Различие концентраций конъюгатов АА-BSA и АА-ОВА связа-

но со значениями молекулярных масс молекул белка, составляющих 66,5 и 45 кДа для BSA и OVA соответственно. Концентрацию антител (разбавление антисыворотки), соответствующую 50 %-ному связыванию, определяли на линейном участке графической зависимости аналитического сигнала сенсора от разбавления антител. Значение разбавления составило 0,25 как для конъюгата на основе BSA, так и OVA (см. рис. 4, б).

Таблица 3. Аналитические характеристики определения АА (n = 3; P = 0,95)
Table 3. Analytical characteristics of the determination of AA (n = 3; P = 0.95)

Конъюгат АА	C _{min} , нг/мл	Диапазон определяемых концентраций, нг/мл	Уравнение градуировочной зависимости	R ²
АА-ОВА	10	50 – 400	Δf = -1,54c + 1550	0,99
АА-BSA	50	100 – 300	Δf = -7,87c + 3283	0,97

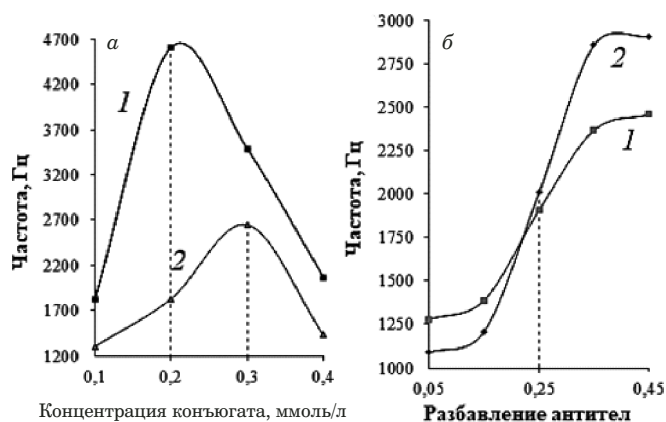


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала сенсора от концентрации конъюгата (а) и разбавления антител (б): 1 — AA-BSA; 2 — AA-OVA

Fig. 4. Dependence of the sensors signal on the concentration of conjugate (a) and dilution of primary antibody serum (b): 1 — AA-BSA; 2 — AA-OVA

Установлены аналитические характеристики пьезоэлектрического сенсора с распознающим покрытием на базе МУНК (табл. 3). В случае использования белкового конъюгата на основе

AA-OVA сигнал сенсора линеен в диапазоне 50 – 400 нг/мл, AA-BSA — 100 – 300 нг/мл.

Определение AA с распознающим слоем МУНК/AA-OVA характеризуется более широким диапазоном определяемых концентраций и низким пределом обнаружения по сравнению с использованием конъюгата МУНК/AA-BSA.

Селективность иммуносенсора на основе магнитных углеродных нанокомпозитов оценивали с помощью коэффициента кросс-реактивности (ПР, %) при детектировании целевого аналита и соединений, входящих в состав травяной матрицы фиточая и БАД — мукофенольной и сорбиновой кислот, танинов и катехинов (табл. 4). Значения ПР для всех мешающих соединений не превышают 8 %, что свидетельствует о высокой специфичности определения AA с помощью пьезоэлектрического сенсора на основе магнитных углеродных нанокомпозитов.

Сенсор апробирован при определении AA в реальных объектах — двух образцах фиточая и биологически активной добавки для похудения (табл. 5, 6).

Таблица 4. Коэффициенты перекрестного реагирования поликлональных антител (концентрация аналитов — 200 нг/мл)

Table 4. Cross-reactivity coefficients of polyclonal antibodies (analyte concentration — 200 ng/ml)

Соединение для перекрестного реагирования	Структурная формула соединения	ПР, %
Аристолохиевая кислота		100
Мукофенольная кислота		3
Танины		8
Катехины		1
Сорбиновая кислота		0,4

Таблица 5. Результаты определения аристолохиевой кислоты в образцах фиточая ($n = 5$; $P = 0,95$)**Table 5.** The results of the determination of aristolochic acid in herbal tea samples ($n = 5$; $P = 0.95$)

Фиточай	Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	S_r
«Оолонг усиленного действия»	100	98 ± 2	0,01
	150	149 ± 1	0,01
	250	247 ± 5	0,02
«Летящая ласточка фруктовый»	100	98 ± 2	0,02
	150	148 ± 1	0,01
	250	247 ± 2	0,01

Таблица 6. Результаты определения аристолохиевой кислоты в БАД ($n = 5$; $P = 0,95$)**Table 6.** The results of the determination of aristolochic acid in dietary supplements ($n = 5$; $P = 0.95$)

Введено, нг/мл	Найдено, нг/мл	Рассчитано, мкг/г	S_r
100	112 ± 1	3 ± 0	0,07
150	162 ± 1	3 ± 1	0,09
250	263 ± 1	3 ± 0	0,07

В образцах фиточая АА не обнаружена, что позволяет сделать вывод о безопасности данного продукта. Однако в БАД содержание АА составило 3 ± 1 мкг/г. Концентрация АА, приводящая к тяжелым формам раковых новообразований, составляет 184 мкг/г. Содержание АА в БАД не превышает данного значения, однако из-за того, что действие АА носит накопительный характер, применение данного препарата должно быть ограничено.

Заключение

Разработан способ определения АА с помощью пьезоэлектрического сенсора с распознающим покрытием на базе МУНК. Диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения составили 50 – 400 и 10 нг/мл соответственно для АА-OVA и 100 – 300 и 50 нг/мл для АА-BSA. Сенсор апробирован при определении АА в образцах китайского фиточая и БАД для похудения. В образцах чая АА не обнаружена, в БАД ее содержание составило 3 ± 1 мкг/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X., Giusti A., Ny A., De Witte P. A. Nephrotoxic effects in zebrafish after prolonged exposure to aristolochic acid / *Toxins*. 2020. Vol. 12. N 4. P 217 – 235. DOI: 10.3390/toxins12040217
2. Nie W., Lv Y., Yan L., et al. Prediction and Characterisation of the System Effects of Aristolochic Acid: A Novel Joint Network Analysis towards Therapeutic and Toxicological Mechanisms / *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P 17646 – 17658. DOI: 10.1038/srep17646
3. Xu D., Zhao X., Yin L. Aristolochic acid i-induced hepatotoxicity in tianfu broilers is associated with oxidative-stress-mediated apoptosis and mitochondrial damage / *Animals*. 2021. Vol. 11. N 12. P 3437 – 3449. DOI: 10.3390/ani11123437
4. Al-Barham M. B., Al-Jaber H. L., Al-Qudah M. A., Abu Zarga M. H. New aristolochic acid and other chemical constituents of *Aristolochia maurorum* growing wild in Jordan / *Nat. Prod. Res.* 2017. Vol. 31. N 3. P 245 – 252. DOI: 10.1080/14786419.2016.1226833
5. Rebhan K., Ertl I. E., Shariat S. F., et al. Aristolochic acid and its effect on different cancers in uro-oncology / *Curr. Opin. Urol.* 2020. Vol. 30. N 5. P 689 – 695. DOI: 10.1097/MOU.0000000000000806
6. Jadot I., Declèves A.-E., Nortier J., Caron N. An Integrated View of Aristolochic Acid Nephropathy: Update of the Literature / *Int. J. Mol. Sci.* 2017. Vol. 18. N 2. P 297 – 320. DOI: 10.3390/ijms18020297
7. Guo W., Shi Z., Zhang J., et al. Analysis of aristolochic acid I in mouse serum and tissues by using magnetic solid-phase extraction and UHPLC-MS/MS / *Talanta*. 2021. Vol. 235. P 122774 – 122782. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122774
8. Zhang J., Wang Y., Sun Y., et al. QuEChERS pretreatment combined with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of aristolochic acids I and II in Chinese herbal patent medicines / *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. N 42. P 25319 – 25324. DOI: 10.1039/D0RA03200J
9. Li W., Chan C.-K., Wong Y.-L., et al. Cooking methods employing natural anti-oxidant food additives effectively reduced concentration of nephrotoxic and carcinogenic aristolochic acids in contaminated food grains / *Food Chem.* 2018. Vol. 264. P 270 – 276. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.05.052
10. Karaseva N. A., Ermolaeva T. N. Piezoelectric immunosensors for the detection of individual antibiotics and the total content of penicillin antibiotics in foodstuffs / *Talanta*. 2014. Vol. 120. P 312 – 317. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.12.018
11. Зяблов А. Н., Шаповалова А. А. Определение остаточных количеств цефотаксима в жидких средах с использованием пьезоэлектрического сенсора / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 2. С. 15 – 21. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-2-15-20
12. Алсовэйдн А. К. М., Караваяева О. А., Гулий О. И. Методы и подходы для определения антибиотиков / *Антибиотики и химиотерапия*. 2022. Т. 67. № 1 – 2. С. 53 – 61. DOI: 10.37489/0235-2990-2022-67-1-2-53-61
13. Ву Хоанг Иен, Зяблов А. Н. Применение МИП-сенсоров для определения консервантов в безалкогольных напитках / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 8. С. 10 – 16. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-8-10-16
14. Guliy O. I., Karavaeva O. A., Lovtsova L. G., et al. Biosensor systems for antibiotic detection / *Biophysics*. 2021. Vol. 66. N 4. P 555 – 564. DOI: 10.1134/S0006350921040060
15. Бизина Е. В., Фарафонова О. В., Золотарева Н. И. и др. Пьезоэлектрический иммуносенсор на основе магнитных углеродных нанокмпозитов для определения ципрофлоксацина / *Журн. аналит. химии*. 2022. Т. 77. № 4. С. 375 – 383. DOI: 10.31857/S0044450222040041

16. Бизина Е. В., Фарафонова О. В., Золотарева Н. И. и др. Применение магнитных углеродных нанокомпозитов при формировании распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора для определения пенициллина G / Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 4. С. 354 – 364. DOI: 10.31857/S0044450223040060
17. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung / Zeitschrift für Physik. 1959. Vol. 55. P. 206 – 222. DOI: 10.1007/BF01337937
18. Гражулене С. С., Золотарева Н. И., Редькин А. Н. и др. Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов / Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 11. С. 1642 – 1648. DOI: 10.1134/S0044461818110154
19. Rana S., Barick K. C., Hassan P. A. Stimuli Responsive Carboxyl PEGylated Fe₃O₄ Nanoparticles for Therapeutic Applications / J. Nanofluids. 2015. Vol. 4. N 4. P. 421 – 427. DOI: 10.1166/jon.2015.1183
20. Wang J., Zheng S., Shao Y. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal / J. Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 349. N 1. P. 293 – 299. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.010
21. Singh S., Barick K. C., Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens / J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 192. P. 1539 – 1547. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.074
22. Шинко Е. И., Фарафонова О. В., Шестопалов К. В., Ермолаева Т. Н. Активация углеродных нанотрубок для повышения эффективности аффинного взаимодействия на поверхности пьезоэлектрического сенсора при определении антибиотиков / Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 3. С. 334 – 343. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/750
23. Netto C. G. C. M., Toma H. E., Andrade L. H. Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes / J. Mol. Catal. B Enzym. 2013. Vol. 85. P. 71 – 92. DOI: 10.1016/j.molcatb.2012.08.010
8. Zhang J., Wang Y., Sun Y., et al. QuEChERS pretreatment combined with high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of aristolochic acids I and II in Chinese herbal patent medicines / RSC Adv. 2020. Vol. 10. N 42. P. 25319 – 25324. DOI: 10.1039/D0RA03200J
9. Li W., Chan C.-K., Wong Y.-L., et al. Cooking methods employing natural anti-oxidant food additives effectively reduced concentration of nephrotoxic and carcinogenic aristolochic acids in contaminated food grains / Food Chem. 2018. Vol. 264. P. 270 – 276. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.05.052
10. Karaseva N. A., Ermolaeva T. N. Piezoelectric immunosensors for the detection of individual antibiotics and the total content of penicillin antibiotics in foodstuffs / Talanta. 2014. Vol. 120. P. 312 – 317. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.12.018
11. Zyablov A. N., Shapovalova A. A. Determination of residual amounts of cefotaxime in liquid media using a piezoelectric sensor / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 2. P. 15 – 21 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-2-15-20
12. Alsoveydi A. K. M., Karavaeva O. A., Guliy O. I. Methods and approaches for the determination of antibiotics / Antibiot. Khimioter. 2022. Vol. 67. N 1 – 2. P. 53 – 61 [in Russian]. DOI: 10.37489/0235-2990-2022-67-1-2-53-61
13. Vu Hoang Yen, Zyablov A. N. The use of MIP sensors for the determination of preservatives in soft drinks / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 8. P. 10 – 16 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-8-10-16
14. Guliy O. I., Karavaeva O. A., Lovtsova L. G., et al. Biosensor systems for antibiotic detection / Biophysics. 2021. Vol. 66. N 4. P. 555 – 564. DOI: 10.1134/S0006350921040060
15. Bizina E. V., Farafonova O. V., Zolotareva N. I., et al. A piezoelectric immunosensor based on magnetic carbon nanocomposites for the determination of ciprofloxacin / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 4. P. 458 – 465 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044450222040041
16. Bizina E. V., Farafonova O. V., Zolotareva N. I., et al. The use of magnetic carbon nanocomposites in the formation of a recognition layer of a piezoelectric immunosensor for the determination of penicillin G. / J. Anal. Chem.. 2023. Vol. 78. N 4. P. 488 – 496. DOI: 10.1134/S1061934823040068
17. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung / Zeitschrift für Physik. 1959. Vol. 55. P. 206 – 222. DOI: 10.1007/BF01337937
18. Gražulene S. S., Zolotareva N. I., Redkin A. N., et al. Magnetic sorbent based on magnetite and modified carbon nanotubes for the extraction of some toxic elements / Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 11. P. 1849 – 1855. DOI: 10.1134/S0044461818110154
19. Rana S., Barick K. C., Hassan P. A. Stimuli Responsive Carboxyl PEGylated Fe₃O₄ Nanoparticles for Therapeutic Applications / J. Nanofluids. 2015. Vol. 4. N 4. P. 421 – 427. DOI: 10.1166/jon.2015.1183
20. Wang J., Zheng S., Shao Y. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal / J. Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 349. N 1. P. 293 – 299. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.010
21. Singh S., Barick K. C., Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens / J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 192. P. 1539 – 1547. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.074
22. Shinko E. I., Farafonova O. V., Shestopalov K. V., Ermolaeva T. N. Activation of carbon nanotubes for increasing the affinity interaction efficiency on the surface of a piezoelectric sensor for determining antibiotics / Sorption and chromatographic processes. 2019. Vol. 19. N 3. P. 334 – 343 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/750
23. Netto C. G. C. M., Toma H. E., Andrade L. H. Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes / J. Mol. Catal. B Enzym. 2013. Vol. 85. P. 71 – 92. DOI: 10.1016/j.molcatb.2012.08.010
1. Wang X., Giusti A., Ny A., De Witte P. A. Nephrotoxic effects in zebrafish after prolonged exposure to aristolochic acid / Toxins. 2020. Vol. 12. N 4. P. 217 – 235. DOI: 10.3390/toxins12040217
2. Nie W., Lv Y., Yan L., et al. Prediction and Characterisation of the System Effects of Aristolochic Acid: A Novel Joint Network Analysis towards Therapeutic and Toxicological Mechanisms / Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 17646 – 17658. DOI: 10.1038/srep17646
3. Xu D., Zhao X., Yin L. Aristolochic acid i-induced hepatotoxicity in tianfu broilers is associated with oxidative-stress-mediated apoptosis and mitochondrial damage / Animals. 2021. Vol. 11. N 12. P. 3437 – 3449. DOI: 10.3390/ani11123437
4. Al-Barham M. B., Al-Jaber H. L., Al-Qudah M. A., Abu Zarga M. H. New aristolochic acid and other chemical constituents of *Aristolochia maurorum* growing wild in Jordan / Nat. Prod. Res. 2017. Vol. 31. N 3. P. 245 – 252. DOI: 10.1080/14786419.2016.1226833
5. Rebhan K., Ertl I. E., Shariat S. F., et al. Aristolochic acid and its effect on different cancers in uro-oncology / Curr. Opin. Urol. 2020. Vol. 30. N 5. P. 689 – 695. DOI: 10.1097/MOU.0000000000000806
6. Jadot I., Declèves A.-E., Nortier J., Caron N. An Integrated View of Aristolochic Acid Nephropathy: Update of the Literature / Int. J. Mol. Sci. 2017. Vol. 18. N 2. P. 297 – 320. DOI: 10.3390/ijms18020297
7. Guo W., Shi Z., Zhang J., et al. Analysis of aristolochic acid I in mouse serum and tissues by using magnetic solid-phase extraction and UHPLC-MS/MS / Talanta. 2021. Vol. 235. P. 122774 – 122782. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122774

REFERENCES

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-31-37>

НАСТРОЙКА МОНОЛИТНОГО ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФИЛЬТРА НА ОБЪЕМНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ

© Алексей Дмитриевич Черемных^{1,2*}, Андрей Алексеевич Сергиенко¹,
Дмитрий Борисович Пушкин³

¹ НИТУ «МИСИС», Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4; *e-mail: all.cheremnykh@gmail.com

² НПО «Радиозавод имени А. С. Попова», Россия, 127287, Москва, ул. 2-я Хутурская, д. 29, стр. 4.

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

*Статья поступила 23 ноября 2022 г. Поступила после доработки 29 ноября 2022 г.
Принята к публикации 21 марта 2023 г.*

Процесс настройки пьезоэлектрического фильтра заключается в понижении частоты частных резонаторов в результате снятия слоя электрода при помощи ионно-лучевого травления в среде инертного газа. При этом необходимо контролировать частоты первого и второго резонаторов, а также разнос частот (расстояние между частотами верхнего и нижнего резонансов пьезосистемы), динамическое сопротивление частных резонаторов и вносимое затухание. В работе представлены результаты использования ионно-лучевого травления при настройке монолитных пьезоэлектрических фильтров на объемных акустических волнах. Выявлено, что проводить настройку следует по частотам верхнего и нижнего резонансов пьезосистемы с контролем по вносимому затуханию. Необходимо также исключить операции по контролю частот первого и второго частных резонаторов. Определены оптимальные параметры ионно-лучевого травления электродов частных резонаторов: рабочее давление — $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па, расход рабочего газа — $1,75 \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$, энергия ионного пучка — 1 кэВ, плотность ионного тока — 6 мА/см^2 . Кроме того, выявлены зависимости вносимого затухания и динамического сопротивления от частоты частных резонаторов. Характеристики полученного монолитного кварцевого фильтра: номинальная частота — 21400,681 МГц, ширина полосы пропускания по уровню –3 дБ — 32,66 кГц, вносимое затухание — 0,5 дБ. Полученные результаты могут быть использованы при настройке секций с меньшими по площади электродами для фильтров на более высоких частотах.

Ключевые слова: ионно-лучевое травление; монолитный пьезоэлектрический фильтр; кварцевый кристаллический элемент; травление электродов; оптимизация процесса настройки; динамическое сопротивление; амплитудно-частотная характеристика.

SETTINGS OF A MONOLITHIC PIEZOELECTRIC FILTER ON BULK ACOUSTIC WAVES BY ION-BEAM ETCHING

© Alexey D. Cheremnykh^{1,2*}, Andrey A. Sergienko¹, Dmitriy B. Pushkin³

¹ NUST "MISIS", 4, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia; *e-mail: all.cheremnykh@gmail.com

² NPO "Radiozavod imeni A. S. Popova," 29, str. 4, ul. 2-ya Khutorskaya, Moscow, 127287, Russia.

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

Received November 23, 2022. Revised November 29, 2022. Accepted March 21, 2023.

The process of tuning of the piezoelectric filter consists in lowering the frequencies of the resonators as a result of removing the electrode layer by means of ion-beam etching (IBE) in an inert gas atmosphere. It is

necessary to control frequencies of the first and second resonators, as well as the frequency spacing (distance between frequencies of the upper and lower resonances of the piezo system), dynamic impedance of partial resonators and insertion attenuation. We present the results of using ion-beam etching in tuning monolithic piezoelectric filters on volumetric acoustic waves. It is shown that tuning should be performed using frequencies of the upper and lower resonances of the piezo system under control of the insertion attenuation. It is also necessary to exclude the control operations for the frequencies of the first and second resonators. The optimum parameters of ion-beam etching electrodes of the resonators are determined: working pressure — 1.33×10^{-5} Pa, working gas flow — $1.75 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa/sec}$, ion beam energy — 1 keV, ion current density — 6 mA/cm^2 . Moreover, the dependence of the insertion damping and dynamic resistance on the frequency of the resonator was revealed. Characteristics of the obtained monolithic quartz filter are presented: nominal frequency — 21400.681 MHz, bandwidth by -3 dB — 32.66 kHz, insertion loss 0.5 dB. The obtained results can be used when tuning sections with smaller electrodes for filters at higher frequencies.

Keywords: ion-beam etching; monolithic piezoelectric filter; quartz crystal element; electrode etching; optimization of tuning process; dynamic impedance; amplitude-frequency response.

Введение

Монолитные пьезоэлектрические фильтры (МПФ) в отличие от традиционных пьезоэлектрических фильтров, состоящих из дискретных резонаторов, соединенных электрической схемой, где передача сигнала от одного резонатора к другому осуществляется направленным потоком электрических зарядов, представляют собой многорезонансную акустическую систему волноводного типа, в которой обработка сигнала может быть осуществлена с помощью акустических волн. В МПФ сигнал передается упругими волнами, распространяющимися в твердом теле, что позволяет упростить конструкцию и технологию изготовления фильтра, уменьшить его габариты и снизить себестоимость [1 – 3].

Принцип действия МПФ следующий. Электрический сигнал возбуждает акустические колебания во входном резонаторе вследствие обратного пьезоэффекта. При совпадении частоты сигнала с резонансной частотой резонатора происходит концентрация энергии в резонаторе, а за его пределами энергия убывает по экспоненте. Если резонаторы находятся в непосредственной близости друг от друга, то часть акустической энергии проникает в соседний резонатор и накапливается в нем. С электродов выходного резонатора снимается электрический сигнал вследствие прямого пьезоэффекта. Таким образом, принцип действия МПФ основан на обратном и прямом пьезоэффектах и на эффекте волноводного распространения нормальных волн в ограниченных средах [4, 5].

Основа МПФ — пьезоэлектрическая пластина (подложка). В большинстве случаев в качестве подложки используют кварц (SiO_2). В настоящее время для создания широкополосных фильтров применяют подложки из монокристаллов танталата лития (LiTaO_3), ниобата лития (LiNbO_3) и лангасита (LGS) [6, 7].

По конструктивным признакам МПФ подразделяют на простые, секционированные и гибридные. Недостаток простых МПФ — наличие побочных полос пропускания, образующихся в районе ангормонических резонансных частот акустической системы, и большие размеры кристаллических элементов (КЭ) в случае многорезонансных МПФ, что затрудняет технологию их изготовления. Если число резонаторов в МПФ больше трех, то для борьбы с побочными полосами пропускания и уменьшения размеров КЭ МПФ разделяют на несколько секций, каждая из которых — отдельная система акустически связанных резонаторов. Секции соединяют между собой электрическим способом с емкостной связью (рис. 1). МПФ такой конструкции называют секционированными [8, 9].

Технология изготовления секции МПФ совпадает с технологией изготовления обычных пьезоэлектрических резонаторов, однако часто требуется выдерживать более жесткие допуски на размер по толщине и плоскопараллельности [10, 11]. Это объясняется тем, что в МПФ линейные размеры резонатора и толщина электрода определяют не только резонансную частоту частного резонатора, но и коэффициент связи между двумя соседними резонаторами. Для кварцевых пластин величина этого допуска составляет 2 – 6 % [12, 13].

Электроды резонаторов МПФ наносят на секцию вакуум-термическим способом либо магнетронным распылением мишени через маски. В отечественных фильтрах применяют серебро с тонким подслоем хрома для улучшения адгезии.

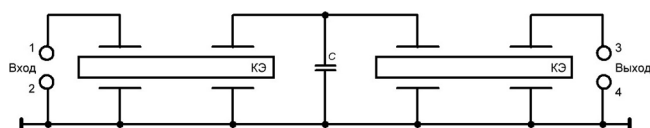


Рис. 1. Электрическая схема МПФ

Fig. 1. Electrical circuit of the MPF

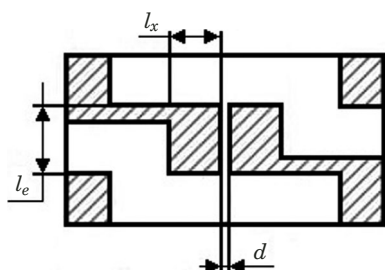


Рис. 2. Схема сечения МПФ (l_x , l_e — длина и ширина электрода (1 и 1,4 мм); d — зазор (0,702 мм))

Fig. 2. Scheme of the MPF section (l_x , l_e — electrode length and width (1 and 1.4 mm); d — spacing (0.702 mm))

Затем проводят настройку посредством удаления части металла электрода при помощи ионно-лучевого травления (ИЛТ) [14 – 17].

Применение ИЛТ при производстве МПФ дает возможность существенно расширить диапазон реализуемых частот при использовании КЭ с обратными мезаструктурами, увеличить количество и качество выпускаемой продукции, настраивать КЭ малых размеров при сравнительно тонком электродном покрытии [18, 19].

Цель работы — определение оптимального режима ИЛТ при настройке МПФ для обеспечения требуемых характеристик.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали монолитные кварцевые фильтры четвертого порядка (порядок фильтра определяется количеством резонаторов) (средняя частота — 21,4 МГц, полоса пропускания — 30 кГц). На рис. 2 схематично представлена кварцевая секция размером $3 \times 6 \times 0,078$ мм (фильтр состоит из двух подобных секций).

Основываясь на методиках расчета для кварцевых МПФ с частотой 21,4 МГц, оптимальная ширина W и длина L КЭ, размер электрода в направлении передачи колебаний (ширина электрода l_e и зазор между электродами d определяли по формулам:

$$W = 28,3h_{\text{К.Э}},$$

где 28,3 — коэффициент для диапазона частот 12 – 21 МГц; $h_{\text{К.Э}} = N/f_s$ — толщина КЭ (N — частотная постоянная (в нашем случае — 1666 МГц · мм), f_s — частота точечного резонанса);

$$L = 2l_e + d + 10h_{\text{К.Э}} + 1; l_e = 18h_{\text{К.Э}}; d = 9h_{\text{К.Э}}.$$

Метод настройки основан на понижении частоты вследствие снятия слоя металлического покрытия электродов отдельной секции при помощи двух ионных источников, расположенных напротив передней и задней поверхностей настраи-

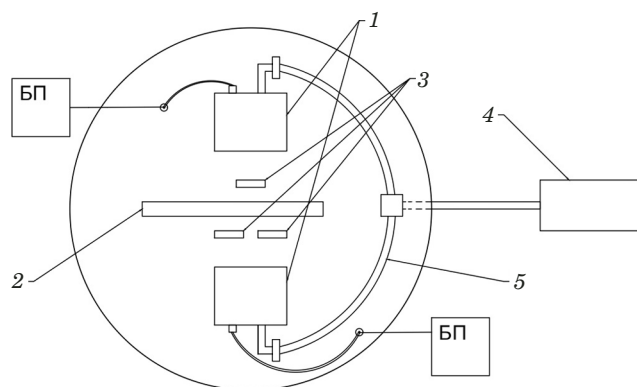


Рис. 3. Структурная схема установки «Альфа Н1» для настройки пьезоэлектрических фильтров методом ИЛТ: 1 — ионные источники; 2 — кассета с образцами; 3 — шторки; 4 — система напуска рабочего газа «СНА-2»; 5 — система распределения рабочего газа

Fig. 3. Block diagram of an installation «Alfa N1» for setting up piezoelectric filters by the IBE method: 1 — ion sources; 2 — sample cassette; 3 — shutters; 4 — SNA-2 working gas intake system; 5 — working gas distribution system

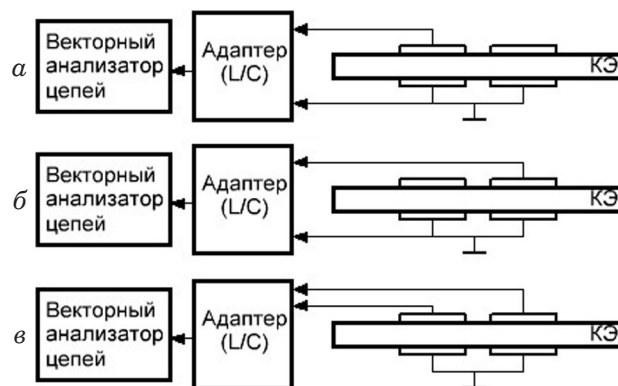


Рис. 4. Схемы измерений АЧХ первого (а) и второго (б) резонаторов, разноса частот $f_{\text{в.н}} - f_{\text{н.н}}$ (в)

Fig. 4. Frequency response measurement schemes of the first (а) and second (б) resonators, frequency spacing $f_{\text{u.n}} - f_{\text{l.n}}$ (с)

ваемого образца и шторок для травления необходимых зон.

На рис. 3 приведена структурная схема вакуумной установки «Альфа Н1», с помощью которой осуществлялась настройка секций для МПФ.

Кассета 2 с МПФ устанавливается вертикально и параллельно шторкам 3. Симметрично по отношению к ней размещаются два источника ионов 1, которые располагаются под углом 90° к поверхности образцов в фокусе пучка для максимально эффективной скорости травления.

В процессе настройки секций МПФ необходимо контролировать частоты частных резонаторов f_1, f_2 , частоту верхнего $f_{\text{в.н}}$ и нижнего $f_{\text{н.н}}$ резонансов пьезосистемы, а также величину разноса частот $f_{\text{в.н}} - f_{\text{н.н}}$. Частотные параметры могут быть

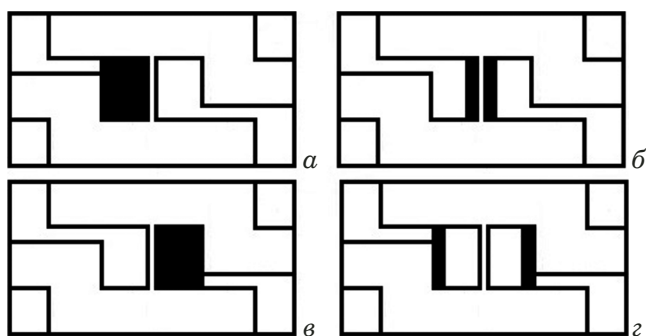


Рис. 5. Зоны травления для выравнивания частот частных резонаторов f_1 и f_2 (а, б), уменьшения и увеличения разности частот $f_{u.n} - f_{l.n}$ (в, г)

Fig. 5. Etching zones to equalize the frequencies of the resonators f_1 , f_2 (a, b), to reduce and to increase the frequency spacing $f_{u.n} - f_{l.n}$ (c, d)

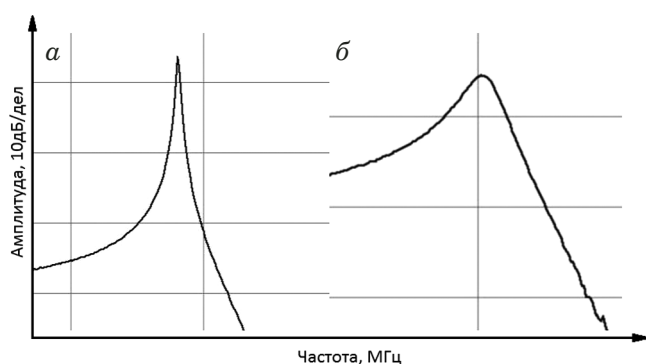


Рис. 7. АЧХ частных резонаторов с допустимым (а) и высоким (б) динамическим сопротивлением

Fig. 7. AFR of the resonators with permissible (a) and high (b) dynamic resistance

измерены в режиме вынужденных колебаний по схемам, приведенным на рис. 4. АЧХ измеряли путем подключения кассеты с секциями к векторному анализатору цепей OBZOR TR 1300/1 через блок с L/C нагрузками (адаптерами).

Использование установки «Альфа Н1» с двумя источниками дает возможность проводить травление различных областей электродов с обеих сторон подложки.

На рис. 5 представлены зоны настройки точечных резонаторов. Отметим, что при помощи

Таблица 1. Режимы процесса ИЛТ

Table 1. Modes of the IBE process

Режим	Поток газа, $\text{м}^3 \cdot \text{Па/с}$	Напряжение на ионных источниках, кВ
1	1,75	2
2	2,8	3
3	1,05	1,5
4	1,75	3

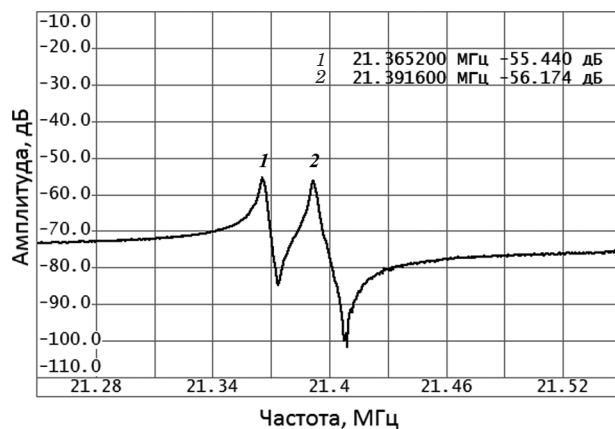


Рис. 6. АЧХ кварцевого КЭ: 1, 2 — частоты нижнего $f_{l.n}$ и верхнего $f_{u.n}$ резонансов пьезосистемы

Fig. 6. Frequency response of quartz CE: 1, 2 — frequencies of the lower and the upper resonance of the piezo system $f_{l.n}$ and $f_{u.n}$

шторок зоны перекрываются, чтобы не допустить попадания ионного пучка на электрод частного резонатора, имеющий большую частоту.

Для уменьшения или увеличения разности частот необходимо травление средних либо крайних областей электродов секции (см. рис. 5, в, г). Если при достижении необходимых параметров по разности значение нормальных частот и частоты частных резонаторов не соответствует требуемым параметрам, то осуществляется донстройка — одновременное травление зон (см. рис. 5, а, б).

Технологический процесс настройки методом ИЛТ включает травление заданных участков поверхности электродов при помощи шторок на вакуумной установке «Альфа Н1» в следующей последовательности: выравнивание частот частных резонаторов; корректировка разности частот; повышение частот верхнего и нижнего резонансов пьезосистемы; термотренировка для устранения остаточных напряжений в КЭ; проверка и подстройка нормальных частот.

Заметим, что скорость и качество настройки частоты фильтра зависят от степени вакуума, количества подаваемого рабочего газа, энергии ионов.

Обсуждение результатов

При исследовании влияния параметров (режимов) процесса травления на характеристики МПФ меняли количество подаваемого рабочего газа при помощи системы напуска «СНА-2» и напряжение на ионных источниках (табл. 1).

На этапе настройки секций МПФ установили, что для кварцевых КЭ операции по настройке частот точечных резонаторов f_1 и f_2 не обязательны. С применением векторного анали-

затра цепей появилась возможность настраивать частоты верхнего и нижнего резонансов пьезосистемы за одну операцию (рис. 6). Теперь достаточно учесть вносимое затухание верхнего $Q_{в.н}$ и нижнего $Q_{н.н}$ резонансов пьезосистемы, разница между которыми должна составлять не более 2 дБ.

Во время настройки была выявлена зависимость АЧХ от динамических параметров, таких как, например, сопротивление, емкость и индуктивность. При возрастании динамического сопротивления R настраиваемых образцов увеличивается вносимое затухание Q и меняется вид АЧХ (рис. 7). АЧХ может иметь ярко выраженный пик и низкое вносимое затухание, что соответствует малому сопротивлению (см. рис. 7, а). Менее выраженный пик (см. рис. 7, б) соответствует высокому динамическому сопротивлению и большому вносимому затуханию. Данная зависимость будет справедлива для динамического сопротивления верхнего $R_{в.н}$ и нижнего $R_{н.н}$ резонансов пьезосистемы.

В табл. 2 приведены частотные характеристики секций для МПФ, настроенных при различных режимах ИЛТ.

Видно, что образец, настраиваемый в режиме 1, имеет самые низкие значения сопротивления и малое вносимое затухание. МПФ, полученный в режиме 3, также соответствует заданным требо-

ваниям и имеет малые значения основных характеристик.

Худшими характеристиками обладает образец, полученный в режиме 2. В данном режиме травление происходит при больших значениях плотности ионного тока и энергии ионов. За счет большей энергии, передаваемой ускоренными ионами при распылении, возникает эффект перенапыления электродного покрытия КЭ материала электрода и части материала самого КЭ (за счет изменения геометрии ионного пучка) на соседние КЭ.

Уменьшение величины плотности ионного тока дает возможность снизить влияние эффекта перенапыления, но достаточно высокие энергии ионов в режиме 4 (около 1,5 кэВ) не позволяют достичь требуемых характеристик МПФ.

Испытания по подтверждению воспроизводимости и повторяемости основных характеристик МПФ при осуществлении их настройки в режиме 1 ИЛТ проводили на партии из десяти образцов. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

Погрешность настроенных фильтров по частоте при достигнутых воспроизводимости и повторяемости не превышала 1, вносимое затухание — 5, а разнос частот — 0,5 %.

После монтажа секций, настроенных с помощью ИЛТ в режиме 1, получили МПФ со следую-

Таблица 2. Характеристики секций для МПФ

Table 2. Characteristics of the sections for MPF

Режим	$f_{н.н}$, кГц	$R_{н.н}$, Ом	$Q_{н.н}$, дБ	$f_{в.н}$, кГц	$R_{в.н}$, Ом	$Q_{в.н}$, дБ	$f_{в.н} - f_{н.н}$, кГц
1	21380,688	56,1	-39,498	21403,375	58,6	-39,989	22,6875
2	21380,313	198	-58,9	21403,188	230	-59,4	22,875
3	21380,8755	88,2	-46,8	21403,563	83,5	-45,8	22,6875
4	21380,875	116	-52,7	21403,375	99	-52,2	22,5

Таблица 3. Результаты эксперимента по подтверждению воспроизводимости и повторяемости характеристик МПФ

Table 3. The results of the experiment confirming the reproducibility and repeatability of the MPF characteristics

Образец	Частотные характеристики				
	$f_{в.н}$, кГц	$Q_{в.н}$, дБ	$f_{н.н}$, кГц	$Q_{н.н}$, дБ	$f_{в.н} - f_{н.н}$, кГц
1	21403,563	-40,257	21380,688	-43,734	22,875
2	21403,375	-39,989	21380,688	-39,498	22,6875
3	21403,375	-42,432	21380,5	-41,01	22,875
4	21403,188	-38,423	21380,556	-42,356	22,6319
5	21403,188	-40,556	21380,313	-38,333	22,875
6	21403,188	-39,618	21380,5	-40,601	22,6875
7	21403,188	-38,205	21380,5	-40,017	22,6875
8	21403,188	-38,854	21380,5	-42,163	22,6875
9	21403,188	-40,064	21380,688	-42,127	22,5
10	21403,375	-40,286	21380,688	-40,908	22,6875

щими параметрами: номинальная частота — 21400,681 кГц; нижняя и верхняя частоты среза по уровню –3 дБ — 21384,350 и 21417,012 кГц; ширина полосы пропускания по уровню –3 дБ/–40 — 32,66/84,32 кГц; вносимое затухание в полосе пропускания — 0,5 дБ; коэффициент прямоугольности — 2,58.

Заключение

Технология настройки МПФ на объемных акустических волнах включает ИЛТ его электродов, в результате чего понижается частота частных резонаторов. Проведенные исследования процесса ИТЛ показали, что вносимое затухание и динамическое сопротивление зависят от частоты частных резонаторов. Кроме того, можно осуществлять настройку только верхней и нижней нормальных частот фильтра с контролем по вносимому затуханию и исключить операции по контролю частот первого и второго частных резонаторов. Такой способ позволяет проводить настройку секций с меньшими по площади электродами для фильтров на более высоких частотах, сократить количество операций и время настройки, а также получить секции с одинаковыми частотными характеристиками.

Результаты ИЛТ в значительной степени зависят от потока рабочего газа и напряжения на ионных источниках. Были определены оптимальные параметры ИЛТ электродов частных резонаторов: рабочее давление — $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па; расход рабочего газа — $1,75 \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$; энергия ионов в ионном пучке — 1 кэВ; плотность ионного тока — 6 мА/см². В процессе настройки получили высокие воспроизводимость и повторяемость параметров. Погрешность настроенных секций по частоте не превышала 1, вносимое затухание — 5, разнос частот — 0,5 %. Параметры полученного в данном режиме монолитного кварцевого фильтра составили: номинальная частота — 21400,681 МГц; ширина полосы пропускания по уровню –3 дБ — 32,66 кГц; вносимое затухание — 0,5 дБ.

Полученные результаты могут быть использованы при настройке пьезоэлектрических фильтров, работающих на более высоких (до 350 МГц) частотах. Применение выбранного режима травления дает возможность настраивать секции с меньшим электродным покрытием и малыми геометрическими размерами, что является перспективным направлением в разработке МПФ на объемных акустических волнах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Койгеров А. С. Лестничные фильтры на вытекающих поверхностных акустических волнах на подложке ниобата лития / Нано- и микросистемная техника. 2021. Т. 23. № 3. С. 139 – 147. DOI: 10.17587/nmst.23.139-147

2. Рошупкин Д. В. Исследование работы акустоэлектронных устройств на поверхностных акустических волнах / Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. 2021. № 1. С. 5 – 11.
3. Торгаш Т. Н., Козлов А. Г. Лестничный фильтр на основе микроэлектронных ОАВ-резонаторов с брэгговским отражателем / Динамика систем, механизмов и машин. 2017. Т. 5. № 4. С. 272 – 276. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.359.364
4. Медведев А., Грузиненко В., Миленин П. Пьезоэлектрические монокристаллы, используемые в резонаторах, генераторах, фильтрах и датчиках, на объемных акустических волнах / Компоненты и технологии. 2009. № 90. С. 114 – 115.
5. Дубинин Р. А., Козлов А. Г. Анализ характеристик L-звеньев для СВЧ фильтров на ОАВ резонаторах / Динамика систем, механизмов и машин. 2019. Т. 7. № 2. С. 190 – 196. DOI: 10.25206/2310-9793-7-2-190-196
6. Naumenko N. F. High-velocity non-attenuated acoustic waves in LiTaO₃/quartz layered substrates for high frequency resonators / Ultrasonics. 2019. Vol. 95. P. 1 – 5. DOI: 10.1016/j.ultras.2019.03.001
7. Кугаенко О. М., Торшина Е. С., Петраков В. С. и др. Влияние высокотемпературного отжига на анизотропию микротвердости кристаллов семейства лангасита / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 7. С. 34 – 41.
8. Ложников А. О. Применение результатов измерений s-параметров для автоматизации производства изделий электроники / Техника радиосвязи. 2012. № 18. С. 79 – 82.
9. Торгаш Т. Н., Козлов А. Г. Влияние конструктивных параметров ОАВ-резонатора на частотную характеристику фильтра с акустически связанными резонаторами / Динамика систем, механизмов и машин. 2020. Т. 8. № 4. С. 67 – 72. DOI: 10.25206/2310-9793-8-4-67-72
10. Двоешерстов М. Ю., Дудин А. Л., Казимирский С. В. и др. Разработка СВЧ-фильтров на основе объемных акустических волн / Наноиндустрия. 2020. № S96-1. С. 359 – 364. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.359.364
11. Зайцев Б. Д., Семёнов А. П., Теплых А. А. и др. Определение параметров элементов эквивалентной схемы пьезоэлектрического резонатора / Радиотехника. 2019. Т. 83. № 7. С. 20 – 25. DOI: 10.18127/j00338486-201907(10)-04
12. Кондратенко В. С., Батрамейев Н. В. Влияние геометрии электродного покрытия на параметры кварцевых резонаторов с частотами выше 125 МГц / Успехи прикладной физики. 2020. Т. 8. № 2. С. 155 – 159.
13. Зинченко В. Н., Лушин С. П. Контроль качества обработки поверхности пьезоэлектрических образцов с помощью пьезоэффекта / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 31 – 33.
14. Tyunkov A. V., Zolotukhin D. B., Yushkov Y. G., et al. Local ion-plasma etching of dielectrics initiated and controlled by the electron beam in fore-vacuum pressure range / Vacuum. 2020. Vol. 180. P. 109573. DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109573
15. Burdovitsin V. A., Golosov D. A., Oks E. M., et al. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum / Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 358. P. 726 – 731. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.081
16. Shchukin V. G., Konstantinov V. O., Morozov V. S. High-efficiency electron source with a hollow cathode in technologies of thin film deposition and surface treatment under forevacuum pressures / Technical physics. 2018. Vol. 63. N 6. P. 888 – 893. DOI: 10.1134/S1063784218060191
17. Власов А. И., Пустовалов В. А. Универсальный комплекс настройки частоты кварцевых генераторов и пьезоэлектрических фильтров / Датчики и системы. 2014. № 12. С. 46 – 51.
18. Лебедева Н. М., Самсонова Т. П., Ильинская Н. Д. и др. Формирование SiC меза-структур с пологими боковыми стенками сухим селективным травлением через маску из фоторезиста / Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 6. С. 997 – 1000. DOI: 10.21883/jtf.2020.06.49289.12-20

19. **Гошля Р. Ю.** Настройка монолитных кварцевых фильтров методом ионно-плазменного травления электродов пьезосистемы фильтра / Компоненты и технологии. 2009. № 96. С. 136 – 139.

REFERENCES

1. **Koigerov A. S.** Staircase filters on flowing surface acoustic waves on a lithium niobate substrate / Nano- Mikrosist. Tekhn. 2021. Vol. 23. N 3. P. 139 – 147 [in Russian]. DOI: 10.17587/nmst.23.139-147
2. **Roshchupkin D. V.** Investigation of the operation of acousto-electronic devices on surface acoustic waves / Elektron. Tekhn. Ser. 3. Mikroelektron. 2021. N 1. P. 5 – 11 [in Russian].
3. **Torgash T. N., Kozlov A. G.** Ladder filter based on microelectronic OAV resonators with a Bragg reflector / Dinam. Sist. Mekhanizmov Mashin. 2017. Vol. 5. N 4. P. 272 – 276. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.359.364
4. **Medvedev A., Gruzinenko V., Milenin P.** Piezoelectric single crystals used in resonators, generators, filters and sensors on volumetric acoustic waves / Kompon. Tekhnol. 2009. N 90. P. 114 – 115 [in Russian].
5. **Dubinin R. A., Kozlov A. G.** Analysis of the characteristics of L-links for microwave filters on AAV resonators / Dinam. Sist. Mekhanizmov Mashin. 2019. Vol. 7. N 2. P. 190 – 196 [in Russian]. DOI: 10.25206/2310-9793-7-2-190-196
6. **Naumenko N. F.** High-velocity non-attenuated acoustic waves in LiTaO₃/quartz layered substrates for high frequency resonators / Ultrasonics. 2019. Vol. 95. P. 1 – 5. DOI: 10.1016/j.ultras.2019.03.001
7. **Kugaenko O. M., Torshina E. S., Petrakov V. S., et al.** The effect of high-temperature annealing on the microhardness anisotropy of crystals of the langasite family / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 7. P. 34 – 41 [in Russian].
8. **Lozhnikov A. O.** Application of measurement results of s-parameters for automation of electronics production / Tekhn. Radiosvyazi. 2012. N 18. P. 79 – 82 [in Russian].
9. **Torgash T. N., Kozlov A. G.** Influence of design parameters of the OAV resonator on the frequency response of a filter with acoustically coupled resonators / Dinam. Sist. Mekhanizmov Mashin. 2020. Vol. 8. N 4. P. 67 – 72 [in Russian]. DOI: 10.25206/2310-9793-8-4-67-72
10. **Dvoesherstov M. Yu., Dudin A. L., Kazimirsky S. V., et al.** Development of microwave filters based on volumetric acoustic waves / Nanoindustriya. 2020. N S96 – 1. P. 359 – 364 [in Russian]. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.3s.359.364
11. **Zaitsev B. D., Semenov A. P., Teplykh A. A., et al.** Determination of parameters of elements of an equivalent piezoelectric resonator circuit / Radiotekhnika. 2019. Vol. 83. N 7. P. 20 – 25 [in Russian]. DOI: 10.18127/j00338486-201907(10)-04
12. **Kondratenko V. S., Batrameev N. V.** Influence of the geometry of the electrode coating on the parameters of quartz resonators with frequencies above 125 MHz / Usp. Prikl. Fiz. 2020. Vol. 8. N 2. P. 155 – 159 [in Russian].
13. **Zinchenko V. N., Lyushin S. P.** Quality control of surface treatment of piezoelectric samples using piezoelectric effect / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 5. P. 31 – 33 [in Russian].
14. **Tyunkov A. V., Zolotukhin D. B., Yushkov Y. G., et al.** Local ion-plasma etching of dielectrics initiated and controlled by the electron beam in fore-vacuum pressure range / Vacuum. 2020. Vol. 180. P. 109573. DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109573
15. **Burdovitsin V. A., Golosov D. A., Oks E. M., et al.** Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum / Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 358. P. 726 – 731. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.081
16. **Shchukin V. G., Konstantinov V. O., Morozov V. S.** High-efficiency electron source with a hollow cathode in technologies of thin film deposition and surface treatment under forevacuum pressures / Technical physics. 2018. Vol. 63. N 6. P. 888 – 893. DOI: 10.1134/S1063784218060191
17. **Vlasov A. I., Pustovalov V. A.** Universal frequency tuning complex of quartz generators and piezoelectric filters / Datchiki Sist. 2014. N 12. P. 46 – 51 [in Russian].
18. **Lebedeva N. M., Samsonova T. P., Ilyinskaya N. D., et al.** Formation of SiC mesastructures with flat side walls by dry selective etching through a photoresist mask / Zh. Tekhn. Fiz. 2020. Vol. 90. N 6. P. 997 – 1000 [in Russian]. DOI: 10.21883/jtf.2020.06.49289.12-20
19. **Goshlya R. Yu.** Adjustment of monolithic quartz filters by ion-plasma etching of the electrodes of the piezo filter system / Kompon. Tekhnol. 2009. N 96. P. 136 – 139 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-38-46>

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МОДЕРНИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЯХ

© **Никита Юрьевич Комаровский^{1,2*}, Елена Владимировна Молодцова¹, Александр Георгиевич Белов¹, Михаил Борисович Гришечкин¹, Роман Юрьевич Козлов^{1,2}, Светлана Сергеевна Кормилицина^{1,2}, Евгений Олегович Журавлев^{1,2}, Михаил Сергеевич Нестюркин^{1,2}**

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, 111524, Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1;

*e-mail: NYKomarovsky@rosatom.ru, nickkomarovskiy@mail.ru

² НИТУ «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, стр. 1.

*Статья поступила 10 апреля 2023 г. Поступила после доработки 4 мая 2023 г.
Принята к публикации 19 июня 2023 г.*

Монокристаллический антимонид индия — незаменимый материал в таких областях твердотельной электроники, как опто- и наноэлектроника. В свою очередь плотность дислокаций и характер их распределения, напрямую зависящие от технологических параметров процесса роста, во многом определяют физические и механические свойства материала. В работе представлены результаты исследования монокристаллов InSb, полученных модернизированным методом Чохральского в кристаллографических направлениях [100], [111] и [112]. Анализировали влияние условий выращивания (осевых и радиальных температурных градиентов на фронте кристаллизации) на дислокационную структуру пластин InSb. Кроме того, исследовали структурные свойства пластин. Методом избирательного травления установлено, что количество дислокационных ямок травления на пластинах с различной ориентацией отличается примерно на порядок величины (10^3 см^{-2} — для плоскости (111) и 10^2 см^{-2} — для (100)). Количество фигур травления для плоскости (100) соизмеримо с их числом в кристаллах, выращенных в направлениях [112] и [100]. Вероятно, максимальную плотность дислокаций в монокристаллах InSb можно считать константой материала, а повышенная прочность монокристаллов, выращенных при меньших осевых градиентах на фронте кристаллизации, связана с формированием диффузионным путем характерного ансамбля точечных дефектов вдоль линии дислокации. Показано, что наилучшими физическими и механическими свойствами обладают пластины InSb [112] (100). Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении комплектующих для фотоприемников, в частности, при обработке пластин (резке, шлифовании и полировании) для оптимизации технологического процесса.

Ключевые слова: метод Чохральского; антимонид индия; плотность дислокаций; метод избирательного травления; кристаллографическая ориентация.

STUDY OF INDIUM ANTIMONIDE SINGLE CRYSTALS OBTAINED BY THE MODERNIZED CHOKHRALSKY METHOD IN SEVERAL CRYSTALLOGRAPHIC DIRECTIONS

© **Nikita Yu. Komarovsky^{1,2*}, Elena V. Molodtsova¹, Aleksandr G. Belov¹, Mihail B. Grishechkin¹, Roman Yu. Kozlov^{1,2}, Svetlana S. Kormilitsina^{1,2}, Evgeny O. Zhuravlev^{1,2}, Mihail S. Nestyurkin^{1,2}**

¹ Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2, str. 1, Elektrodnyaya ul., Moscow, 111524, Russia; *e-mail: NYKomarovsky@rosatom.ru; nickkomarovskiy@mail.ru

² National University of Science and Technology “MISIS”, 4, str. 1, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia.

Received April 10, 2023. Revised May 4, 2023. Accepted June 19, 2023.

Single-crystal indium antimonide InSb is an indispensable material in such branches of solid-state electronics as opto- and nanoelectronics. In turn, the dislocation density and the character of their distribution, which directly depend on the technological parameters of the growth process, considerably determine the physical and mechanical properties of the material. We present the results of studying InSb single

crystals obtained by the modernized Czochralski method in the crystallographic directions [100], [111], and [112]. The effect of growth conditions (axial and radial temperature gradients at the crystallization front) on the dislocation structure of InSb plates and the structural properties of the plates were analyzed. Using the method of selective etching it was shown that the number of etching pits on the wafers with different orientations differs by approximately an order of magnitude (10^3 cm^{-2} for plane (111) and 10^2 cm^{-2} for (100)). Number of etch pits for the (100) plane is commensurate with their number in crystals grown in the [112] and [100] directions. Probably, the maximum dislocation density in InSb single crystals can be considered as a material constant, and the increased strength of single crystals grown at lower axial gradients at the crystallization front is related to the formation of a characteristic ensemble of point defects along the dislocation line through diffusion. It is shown that InSb wafers [112] (100) exhibit the best physical and mechanical properties. The results obtained can be used in the manufacture of structures for photodetectors, in particular, in plate processing (cutting, grinding and polishing) to optimize technological processes.

Keywords: Czochralsky method; indium antimonide; dislocation density; selective etching; crystallographic orientation.

Введение

Монокристаллический антимонид индия — незаменимый материал в таких областях твердотельной электроники, как опто- и наноэлектроника [1 – 3]. На его основе производят линейные и матричные фотоприемники (спектральный диапазон длин волн — 3 – 5 мкм), применяемые в системах тепловидения [4 – 6].

Монокристаллы антимонида индия получают в основном методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава флюсом (B_2O_3) в атмосфере инертного газа (ЛЕС-метод) [7 – 10]. Отметим, что исключительно для лабораторных исследований может быть также применен метод Бриджмена [11]. Выращивание монокристаллов проводят в кристаллографическом направлении [112]. В качестве подложек при изготовлении приборов используют, как правило, пластины с ориентацией (100), не отличающиеся In- и Sb-сторонами. В некоторых экспериментальных задачах может использоваться и ориентация (111) [12].

Выбор направления выращивания [112] определяется возможностью исключения канальной неоднородности в кристалле, однако резка пластин с ориентацией (100) осуществляется под углом $35,3^\circ$, что в свою очередь приводит к уменьшению выхода годной продукции. Выбор того или иного направления выращивания монокристаллов позволяет не только увеличить выход годных пластин, но и обеспечить оптимальные свойства подложек для приборных разработок.

Создание определенных и отличных друг от друга температурных градиентов на фронте кристаллизации — обязательное условие роста монокристаллов с различной кристаллографической ориентацией. При этом формируемая дислокационная структура кристаллов определяется тепловыми и динамическими условиями процесса выращивания [13]. В свою очередь дислокации и характер их распределения оказывают большое влияние на свойства пластин, используемых для

изготовления приборов [14]. Линейные дефекты создают донорные и акцепторные уровни в зоне проводимости полупроводника, что может вызывать преждевременный пробой в области прибора, в которой дислокации пересекают p – n -переход [15]. Вместе с тем двумерные несовершенства — место стока точечных дефектов, что позволяет значительно снизить вероятность формирования их комплексов (микродефектов), а также повысить прочность подложки [16, 17].

Цель работы — исследование монокристаллов InSb, полученных модернизированным методом Чохральского в кристаллографических направлениях [100], [111] и [112].

Материалы, методика, оборудование

Монокристаллы антимонида индия выращивали модернизированным методом Чохральского (пат. 2482228 РФ), предполагающим исключение трудо- и энергоемких технологических переделов по синтезу и последующую многократную зонную плавку (до 40 проходов зоны) для получения поликристаллического материала [12]. В качестве исходных компонентов использовали сурьму и индий чистотой 7N. Процесс осуществляли в атмосфере статического вакуума без использования флюса и давления инертного газа.

Тепловые и динамические условия для получения устойчивого роста монокристаллов в направлениях [111] и [112] значительно отличались от условий получения монокристаллов в кристаллографическом направлении [100]. Рост монокристаллов в направлении [111] осуществлялся при осевом градиенте температуры на фронте кристаллизации 20 – 25 град/см, в направлении [112] — 25 – 32, в направлении [100] — 35 – 40 град/см [18]. Различие в осевых градиентах температур при выращивании в различных направлениях достигалось путем подбора графитового теплового узла, состоящего из нагревателя и вертикальных и горизонтальных

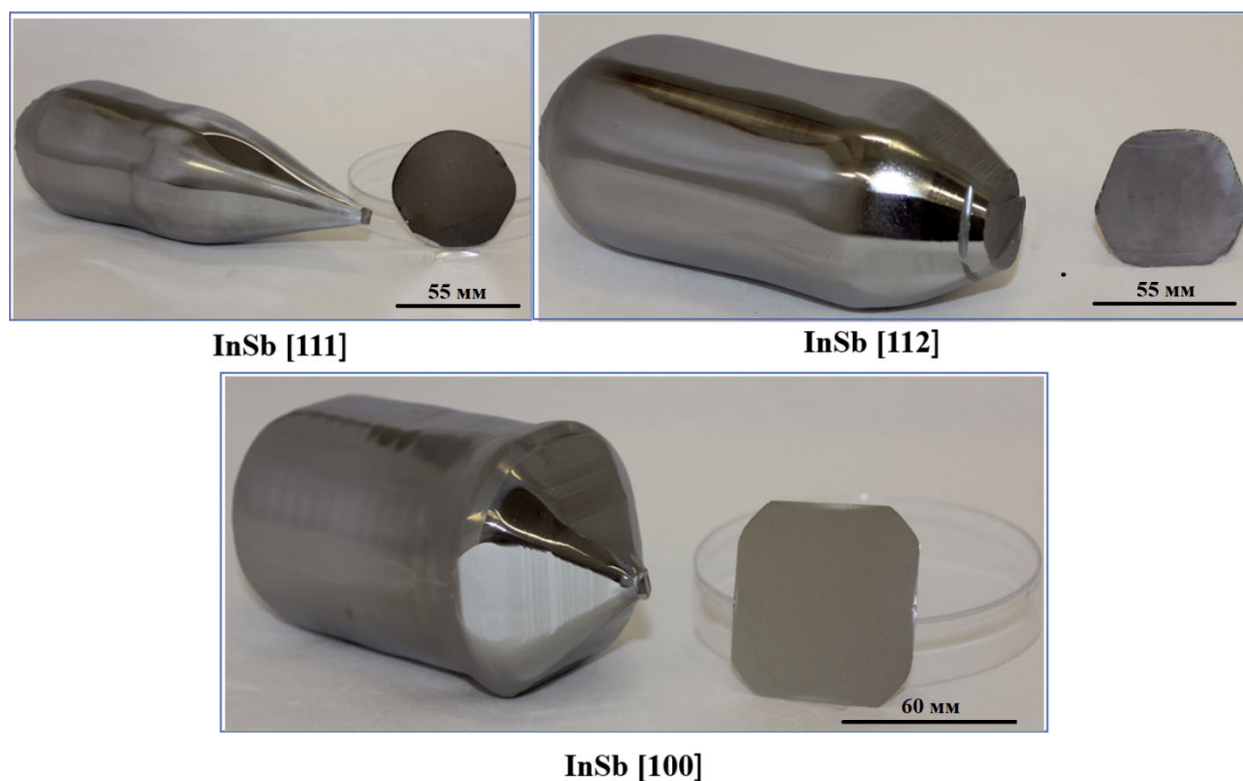


Рис. 1. Монокристаллы антимонида индия, выращенные в различных кристаллографических направлениях, и форма пластин, вырезанных перпендикулярно направлениям выращивания

Fig. 1. Indium antimonide single crystals grown in various crystallographic directions and the shape of plates cut perpendicular to the growth directions

экранов, а также положения поверхности расплава относительно края нагревателя.

При выращивании монокристаллов в направлении $[111]$ скорость вытягивания была существенно выше, чем при выращивании в направлениях $[100]$ и $[112]$. Снижение скорости вытягивания в направлении $[111]$ резко увеличивало диаметр монокристалла и нарушало монокристаллический рост вплоть до образования дендритов. Отметим, что при выращивании монокристаллов InSb в кристаллографических направлениях $[111]$ и $[100]$ монокристаллы ограничены различными плоскостями и имеют различную форму поперечного сечения. При этом угол конуса монокристаллов, выращенных в направлении $[111]$, составляет менее 90° , а для монокристаллов, выращенных в направлении $[100]$, превышает 90° .

Выбранные оптимальные тепловые условия и скорости выращивания монокристаллов позволяли поддерживать естественную форму роста кристалла, особенно для направления $[111]$, и сохранять диаметр вписанной окружности >52 мм. Было выращено 12 монокристаллов с ориентацией $[100]$, $[111]$ и $[112]$ (по 4 слитка каждой ориентации).

На рис. 1 представлены монокристаллы, полученные в кристаллографических направлениях

$[100]$, $[111]$ и $[112]$, и контрольные пластины, вырезанные перпендикулярно направлениям роста от верхней и нижней областей цилиндрической части монокристаллов.

Контрольные пластины, ориентация которых соответствовала плоскостям (100) , (111) и (112) , использовали для изучения электрофизических свойств и структурных особенностей полученных монокристаллов (плотности дислокаций). Отклонение от ориентации измеряли путем съемки кривых качания на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» с использованием медного излучения при разности потенциалов 30 кВ и величине тока 10 мА в рабочем режиме со скоростью 2 град/мин с шагом 5 с и экспозицией 0,15 с [19, 20].

Электрофизические параметры монокристаллов определяли на контрольных пластинах методом Ван-дер-Пау при температуре жидкого азота [21].

Для изучения структуры из монокристаллов с ориентацией $[112]$ вырезали пластины, ориентированные по плоскостям (112) , (111) и (100) [22]. Резку пластин проводили на станке «Алмаз-4», используя поворотные устройства и схему углов наклона требуемых плоскостей к оси роста монокристалла. На рис. 2 приведена схема резки пластин (111) и (100) .

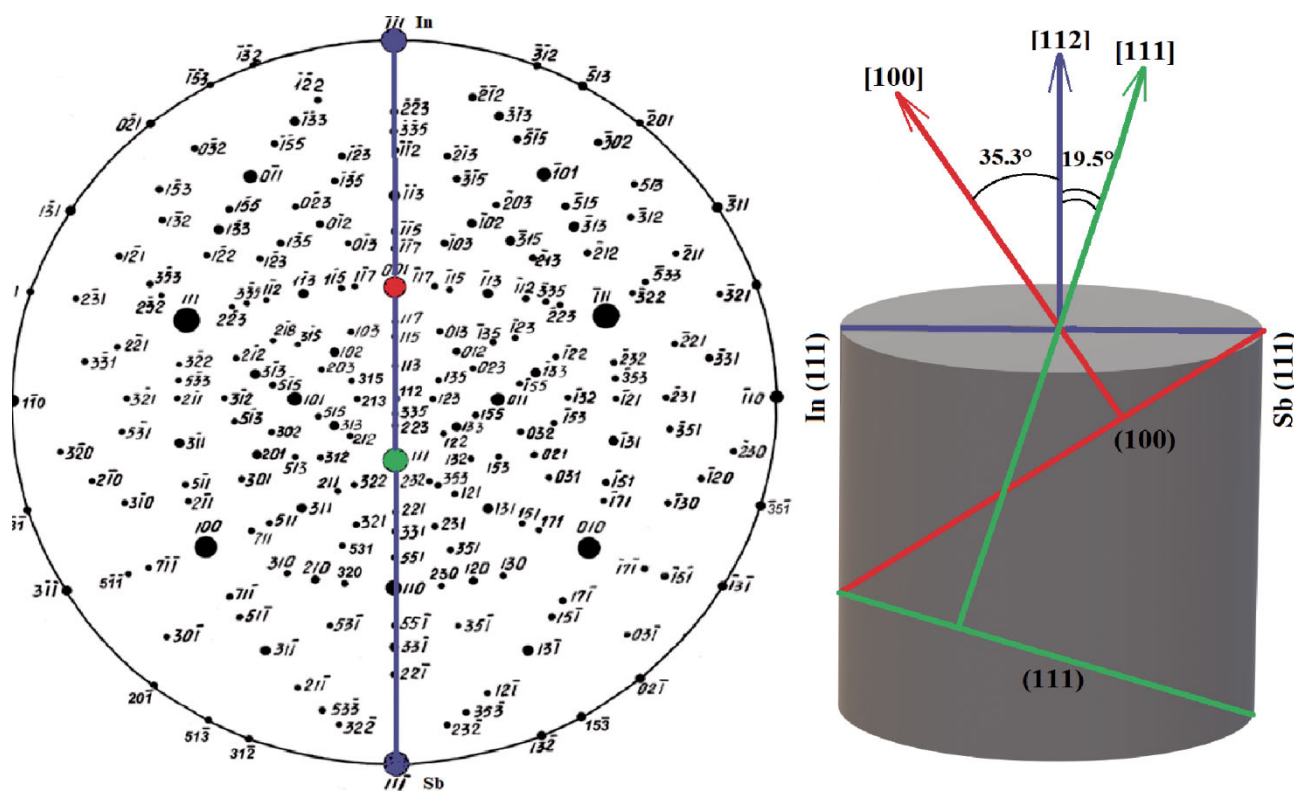


Рис. 2. Схема резки пластин (111) и (100) из монокристалла, выращенного в направлении [112]

Fig. 2. Schematic diagram of cutting plates (111) and (100) from a single crystal grown in [112] direction

С помощью полирующего и селективного травления на пластинах с различной ориентацией выявляли ямки травления и проводили их подсчет методом девяти полей с использованием оптического микроскопа [23, 24]. На плоскостях (111) и (112) ямки травления отчетливо проявлялись на In-стороне при травлении в полирующем травителе CP-4 (7 – 10 с), что связано с различием в гибридизации атомов на этих плоскостях [25]. На плоскости (100) ямки травления наблюдались на обеих сторонах пластины только после травления в селективном травителе (5 мин) [26].

Панорамные изображения получали путем «склейки» отдельных кадров в программе ThixometPro. Применяли световой микроскоп AxioLab A1 CarlZeiss [27, 28].

Обсуждение результатов

Измерения электрофизических параметров монокристаллов InSb показали, что значения концентрации свободных электронов и их подвижности соответствуют стандартным значениям для нелегированного антимонида индия и составляют, соответственно, $n = 2,2 \cdot 10^{14} - 2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 5,5 \cdot 10^5 - 2,1 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (77 К). При этом распределение технологических остаточных примесей (в основном Te, Se, S) в монокристаллах не зависит от направления выра-

щивания и не противоречит их коэффициенту распределения в InSb ($K_{\text{эфф}} \approx 0,7$) [21].

На контрольных пластинах, вырезанных из кристаллов, путем подсчета ямок травления оценивали плотности дислокаций. Отметим, что ямки травления на каждой из плоскостей имели различную форму, которая определялась расположением кристаллографических плоскостей с наибольшей ретикулярной плотностью относительно поверхности. Плотность упаковки кристаллографической плоскости, относительно которой была проведена ориентация, в значительной степени определяет вероятность возникновения фигуры травления в местах выхода дислокаций.

Если рассматривать процесс избирательного травления с точки зрения кинематической теории растворения, то образование ямки лимитируется кинетикой движения моноатомных ступеней (рис. 3). Очевидно, что на движение ступеней также будет оказывать влияние ансамбль точечных дефектов, формируемых непосредственно вдоль линии дислокации. В связи с более низким осевым градиентом и повышенной диффузионной активностью нульмерных несовершенств в случае роста монокристалла в направлении [111] формируются более плотные сегрегации. В результате скольжение дислокаций затруднено, и слитки обладают повышенной прочностью [14].

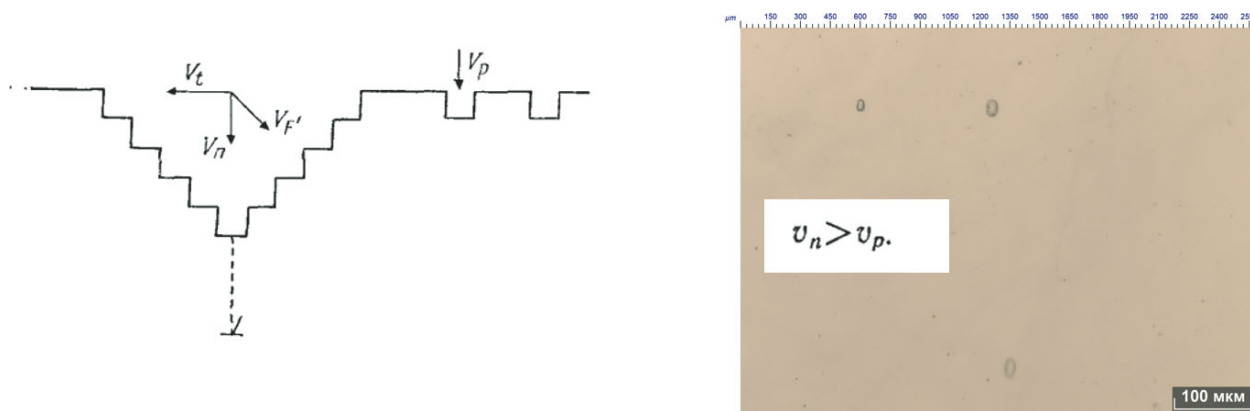


Рис. 3. Схема формирования ямки травления в местах выхода дислокаций на поверхность монокристалла

Fig. 3. The scheme of the etching pit formation in the sites of dislocation exit to the surface of a single crystal

Геометрия фигуры травления с точки зрения термодинамической теории определяется выражениями:

$$\frac{\Delta\mu kT}{h^4 \gamma^2} \geq \frac{\rho\pi}{\ln(1h/Rk^*)}, \quad (1)$$

$$k^* = \frac{2\beta\lambda_s}{h}, \quad (2)$$

где $\Delta\mu$ — разность потенциалов; R , h — радиус кривизны и глубина ямки травления; γ — поверхностная энергия монокристалла; k^* — коэффициент подвижности элементарной ступени растворения; λ_s — среднее смещение атома; β — коэффициент сопротивления движению ступени.

Сегрегация точечных дефектов вдоль дислокации оказывает двойное влияние на видимость ямки травления. С одной стороны, она увеличивает разность потенциалов химической реакции $\Delta\mu$, а с другой — снижает скорость движения моноатомных ступеней, влияя на кинетический коэффициент k^* . Совокупное влияние ретикулярной плотности поверхности пластины и характера образующихся в различных температурных условиях точечных дефектов вдоль линии дислокации может сказаться на объективности оценки плотности дислокаций по ямкам травления. Суммируя представления о процессе растворения поверхности монокристалла, можно сделать вывод, что вероятность формирования фигуры травления в местах выхода дислокаций на поверхности (111) и (100) различна.

На рис. 4 приведены ямки травления и панорамы их распределения для плоскостей (100) и (111). Видно, что на поверхности пластины с кристаллографической ориентацией (100) формируются фигуры травления овальной формы, а на поверхности (111) дислокационные ямки имеют скругленную форму с видимым дном в центре фигуры.

В таблице приведено количество дислокационных ямок травления в выращенных кристаллах. Видно, что количество дислокационных ямок на контрольных пластинах достигает $\sim 1 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ для кристаллов, выращенных в кристаллографических направлениях [111] и [112], по сравнению с кристаллами, выращенными в направлении [100] ($< 10^2 \text{ см}^{-2}$).

Заметим, что в таблице приведены количества дислокационных ямок травления для пластины (112), характеризующие среднюю их плотность в кристалле, и плотности ямок для пластины (111) и (100), вырезанных под углами $19^\circ 28'$ и $35^\circ 16'$ к оси роста монокристалла [112].

Как показывают данные (см. таблицу), количество дислокационных ямок на пластинах (100) и (111) в кристалле с ориентацией [112] имеют значения, близкие к аналогичным значениям на контрольных пластинах монокристаллов с ориентациями [100] и [111]. Предположили, что максимальная плотность ростовых дислокаций монокристалла InSb — константа материала. Данное предположение можно описать следующим выражением [29]:

$$\rho_d^{\text{макс}} = 4 \frac{\sigma^2 (1 - \mu)^2 \pi^2}{G^2 b^2}, \quad (3)$$

где G — модуль сдвига; μ — коэффициент Пуассона; b — вектор Бюргерса; σ — напряжение.

Влияние тензора напряжений в теле растущего монокристалла в выражении (3) определяется величиной напряжений σ и является следствием асимметричности и неоднородности температурного поля печи:

$$v_{\text{макс}} = kE\alpha(\delta T_{\text{макс}}), \quad (4)$$

где k — перевернутое число Био (≤ 1); E — модуль Юнга; α — коэффициент термического

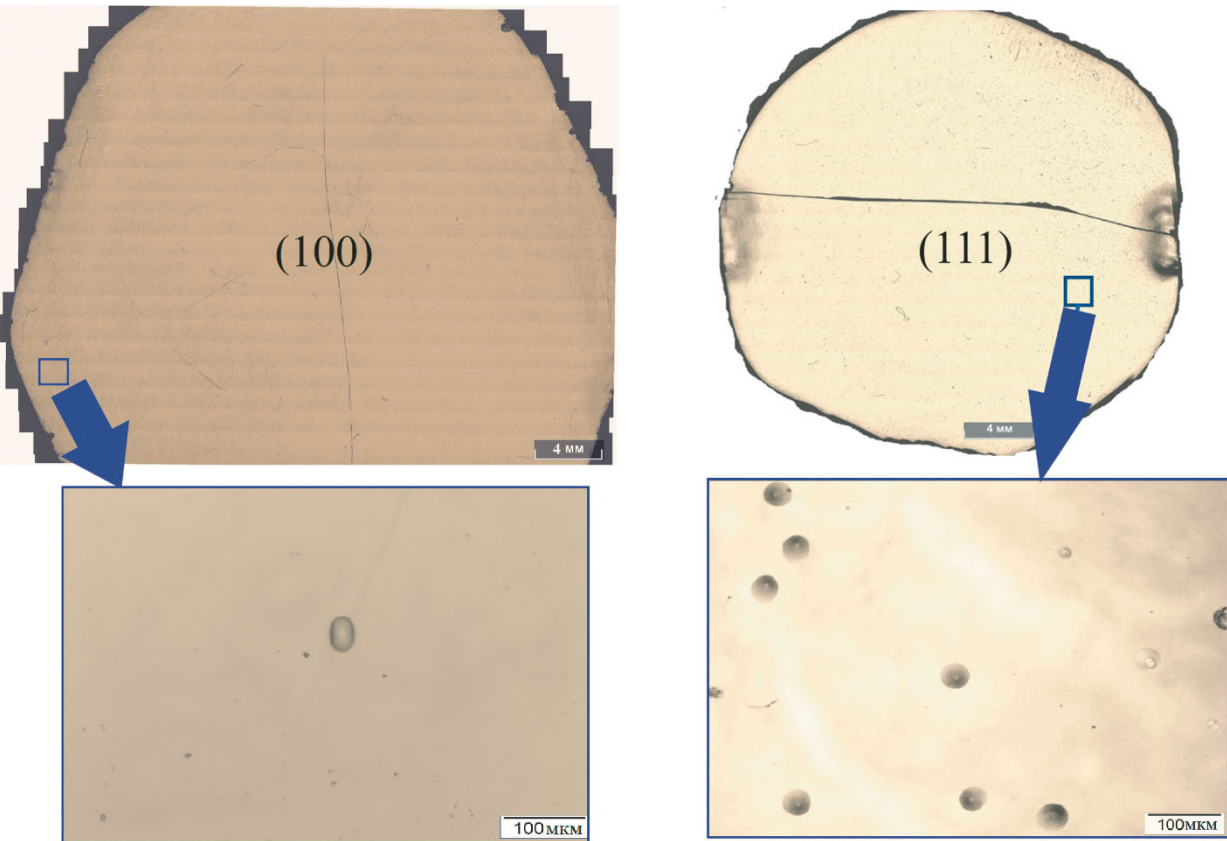


Рис. 4. Ямки травления и их распределение на плоскостях (100) и (111)
Fig. 4. Etching pits and their distribution on the planes (100) and (111)

расширения; $\delta T_{\text{макс}}$ — максимальный перепад температур.

Можно заключить, что соблюдение заданных значений температурных градиентов — обязательное условие роста монокристалла. Кроме того, напряжение $\sigma > 0$, поскольку наличие осевого температурного градиента — необходимое условие роста монокристалла и возникновения напряжений (в частности, $\sigma < \sigma_{\text{макс}}$, так как в противном случае, исходя из (4), монокристаллический рост без образования ламелей и двойников становится невозможным).

Учитывая данные по зарождению дислокаций в наиболее плотноупакованных плоскостях (111) и их скольжению в системе (111) [110] [29 – 33], можно предположить, что на плоскостях (100) и (112), расположенных под соответствующими углами к плоскости (111) в кристалле, с помощью селективного травления могут выявляться не все дислокации, по которым оценивается их плотность в кристаллах.

Заметим, что монокристаллы InSb, выращенные в направлении [100], отличаются низкой прочностью. Это существенным образом сказывается на качестве их механической обработки (резки, калибровки и др.) и выходе годных пластин. Причина — термоупругие напряжения,

возникающие в процессе роста и последующего охлаждения кристалла [18, 23, 33]. Вместе с тем осевой градиент температуры вблизи фронта кристаллизации значителен и составляет 35 – 40 град/см (пат. 2482228 РФ). Посткристаллизационный отжиг, проводимый непосредственно в ростовой установке по экспериментально подобранному режиму, приводит к повышению проч-

Количество дислокационных ямок травления N_d на контрольных пластинах (100), (111) и (112)
The number of etch dislocation pits on control plates N_d (100), (111) and (112)

Направление выращивания	Ориентация контрольной пластины	$N_d, \text{см}^{-2}$
[100]	(100) — начало слитка	38 ± 12
	(100) — конец слитка	72 ± 15
[111]	(111) — начало слитка	$(9 \pm 1) \cdot 10^2$
	(111) — конец слитка	$(8 \pm 1) \cdot 10^2$
[112]	(112) — начало слитка	$(4 \pm 0,9) \cdot 10^2$
	(112) — конец слитка	$(5 \pm 1) \cdot 10^2$
[112]	(111) — середина слитка	$(1 \pm 0,8) \cdot 10^3$
	(111) — середина слитка	$(9 \pm 1) \cdot 10^2$
[112]	(100) — середина слитка	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^2$
	(100) — середина слитка	$(1 \pm 0,3) \cdot 10^2$

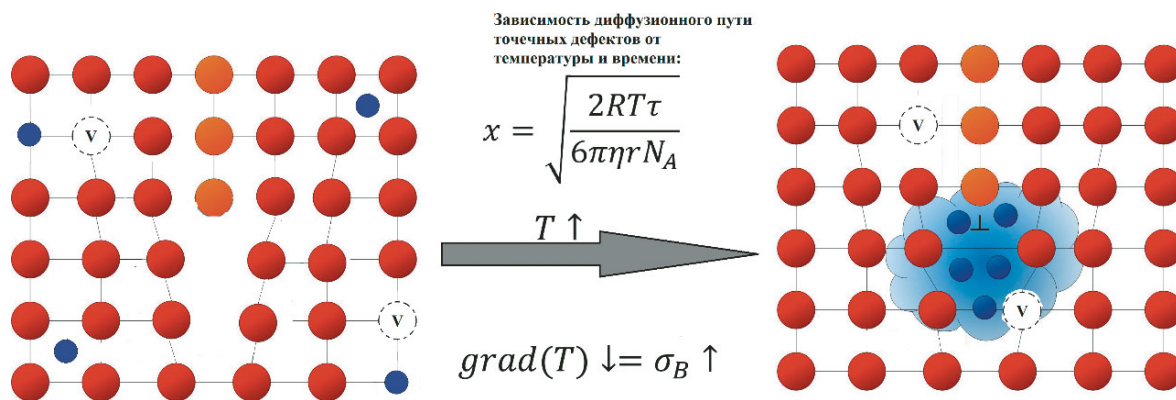


Рис. 5. Схема формирования ансамбля точечных дефектов (τ — время диффузии; η — вязкость среды; r — линейный размер точечного дефекта; T — температура)

Fig. 5. Scheme of forming an ensemble of point defects (τ — diffusion time; η — viscosity of the medium; r — linear size of the point defect; T — temperature)

ности кристалла, увеличению выхода годных пластин, однако он не влияет на количество дислокационных ямок травления [32].

Монокристаллы InSb, выращенные в направлениях [111] и [112] (осевые градиенты — 20 – 25 и 25 – 32 град/см соответственно), обладают более высокой прочностью и не требуют посткристаллизационных отжига. Возмoжно, повышенная стойкость к хрупкому разрушению связана с точечными дефектами, формирующимися за счет высокой диффузионной способности вследствие низких осевых температурных градиентов (рис. 5) [34, 35].

Отметим, что данная модель хорошо согласуется с результатами по снятию термических напряжений в InSb [100] без заметных изменений в структуре дислокационных ямок травления за счет посткристаллизационного отжига. Вследствие длительной температурной выдержки могут иметь место аналогичные диффузионные процессы, как и в случае роста кристаллов с низким осевым градиентом на фронте кристаллизации.

При росте монокристаллов в направлениях [100], [111] и [112] формируется различная по морфологии дислокационная структура, что во многом объясняет эмпирически выявленные закономерности по склонности пластин к хрупкому разрушению. Различие между механическими свойствами пластин 100 и [112](100), требующее дополнительного исследования, может быть объяснено на основе предложенной модели (см. рис. 5).

Упрочнение монокристаллов, растущих при низком осевом температурном градиенте, по всей вероятности, связано с особенностями формирования точечных дефектов вдоль линии дислокации вследствие их повышенной диффузионной способности. Вывод о различии сегрегаций то-

чечных дефектов можно сделать лишь на основе корреляционного анализа с другими материаловедческими методами исследования дислокационной структуры (просвечивающей электронной микроскопией, рентгеновской топографией, методом наведенных токов).

Выявленные зависимости прочности пластин от тепловых условий процесса роста монокристаллов показали, что оптимальными физико-механическими свойствами обладают монокристаллы InSb [112](100). За счет перпендикулярного расположения плоскостей скола {110} (возможности скрайбирования) и повышенной прочности такие пластины можно отнести к высокотехнологичным. Однако заметим, что в связи с необходимостью реза под углом $\sim 35,3^\circ$ относительно направления роста (см. рис. 2) снижается максимальный выход пластин с одного слитка. Это влечет за собой закономерное увеличение стоимости прибора.

Заключение

Таким образом, модернизированным методом Чохральского получены монокристаллы антимонида индия с кристаллографической ориентацией [100], [111], [112] и диаметром вписанной окружности > 52 мм. Установлено, что число дислокационных ямок травления на пластинах с различной ориентацией отличается примерно на порядок величины (10^3 см^{-2} — для (111) и 10^2 см^{-2} — для (100)). Число фигур травления для плоскости (100) соизмеримо с их количеством в кристаллах, выращенных в направлении [100]. Повышенная прочность монокристаллов, выращенных при меньших осевых градиентах на фронте кристаллизации, вероятно, связана с формированием точечных дефектов вдоль линии дислокации. Кроме того, выявлено, что оптимальными физико-механическими свойствами обладают

пластины [112](100). Вместе с тем в связи с физико-химическими особенностями травления монокристаллических пластин количество дислокационных ямок травления не всегда может отражать величину плотности дислокаций в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

- Гринченко Л. Я., Пономаренко В. П., Филачев А. М. Современное состояние и перспективы инфракрасной фотоэлектроники / Прикладная физика. 2009. № 2. С. 57 – 64.
- Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research. Intel promotional materials. <http://www.intel.com/pressroom/arihive/releass/2005/20050208corp.html> (дата обращения 28.03.2023).
- Lattice Parameter of indium antimonide (InSb). https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-5247-5_27 (дата обращения 28.03.2023).
- Филачев А. М., Таубкин И. И., Тришенков М. А. Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы. — М.: Физматкнига, 2005. — 236 с.
- Avery D. G., Goodwin D. W., Lawson W. D., Moss T. S. Optical and photo-electrical properties of indium antimonide / Proc. Phys. Soc. Sect. B. 1954. Vol. 67. N 10. P. 761 – 767. DOI: 10.1088/0370-1301/67/10/304
- Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В. Матричные фотоприемные устройства ИК-диапазона: «постпандемические» тенденции развития. Ч. 1 / Фотоника. 2020. Т. 14. № 3. С. 234 – 245. DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.4.320.330
- Compound Wafer Products. InSb. http://eandmint.co.jp/eng/wafer/product_detail/product_insb.html (дата обращения 28.03.2023).
- InSb Indium Antimonide. <http://www.wafertech.co.uk/products/indium-antimonide-insb> (дата обращения 28.03.2023).
- Czochralski Crystal Growth. <http://www.galaxywafer.com/galaxy/products/indium-antimonide-insb> (дата обращения 28.03.2023).
- Mena J. E. F., Ojeda R. C., Reyes J. D. InSb Czochralski growth single crystals for InGaSb substrates / MRS Online Proceedings Library (OPL). 2014. Vol. 1616. P. 1 – 8. DOI: 10.1557/opl.2014.234
- Mohan P., Senguttuvan N., Moorthy Babu S., et al. Bulk growth of InSb crystals for infrared device applications / J. Crystal Growth. 1999. Vol. 200. N 1 – 2. P. 96 – 100. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01398-0
- Merrell J. L., Gray N. W., Bolke J. G., et al. Enabling on-axis InSb crystal growth for high-volume wafer production: characterizing and eliminating variation in electrical performance for IR focal plane array applications / Infrared Technol. Appl. XLII. SPIE. 2016. Vol. 42. P. 285 – 297. DOI: 10.1117/12.2223956
- Козлов Р. Ю., Кормилицина С. С., Молодцова Е. В., Журавлев Е. О. Выращивание монокристаллов антимонида индия диаметром 100 мм модифицированным методом Чохральского / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24. № 3. С. 190 – 198. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-190-198
- Марков А. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. О роли дислокаций в формировании свойств монокристаллов полупроводящего GaAs / Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 4. С. 634 – 640.
- Knyazev S. N., Kudrya A. V., Komarovskiy N. Y., et al. Methods of dislocation structure characterization in AIBV semiconductor single crystals / Modern Electr. Mater. 2022. Vol. 8. N 4. P. 131 – 140. DOI: 10.3897/j.moem.8.4.99385
- Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. — М.: Металлургия, 1985. — 160 с.
- Mukherjee K. Materials science of defects in GaAs-based semiconductor lasers / Reliability of Semiconductor Lasers and Optoelectronic Devices. — Stanford university, 2021. P. 113 – 176. DOI: 10.1016/B978-0-12-819254-2.00007-2
- Кормилицина С. С., Молодцова Е. В., Князев С. Н. и др. Исследование влияния вида обработки на прочность монокристаллических пластин нелегированного антимонида индия / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24. № 1. С. 48 – 56. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-48-56
- Меженный М. В., Павлов В. Ф. Зависимость систематической погрешности измерения углов дифракции от настройки гониометра и образца / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 2. С. 39 – 42.
- Гаврилов К. В., Каневский В. Е., Павлов В. Ф. Оценка предельно допустимого угла отклонения кристаллографической плоскости (*hkl*) от заданной геометрической плоскости монокристаллического образца при его определении по стандартной методике / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 12. С. 43 – 44.
- Антимонид индия (InSb). <https://giredmet.ru/ru/production/antimonid-indiya-insb> (дата обращения 29.12.2022).
- Файнштейн С. М. Обработка и защита поверхности полупроводниковых приборов. — М.: Энергия, 1970. — 256 с.
- Левченко Д. С., Теплова Т. Б., Югова Т. Г. Исследование дислокационной структуры монокристаллов арсенида галлия, используемых для создания приборов сверхскоростной микроэлектроники / II Международная науч.-практ. конф. «Экономика и практический менеджмент в России и за рубежом»: сб. мат. — М.: Коломенский институт, 2015. С. 135 – 137.
- Сангвал К. Травление кристаллов: Теория. Эксперимент. Применение / Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 483 с.
- Найми Е. К., Базалевская С. С., Кутаенко О. М., Петраков В. С. Исследование акустических параметров монокристаллов лантан-галлиевого танталата, подвергнутых циклической деформации и термоудару / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 11. С. 28 – 35. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-28-35
- Горин С. Н. Травление полупроводников. — М.: Мир, 1965. — 382 с.
- Миронов Р. А., Забежайлов М. О., Якушкина В. С., Русин М. Ю. Определение гранулометрического состава порошков на основе диоксида циркония методами статического лазерного рассеяния и оптической микроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 11. С. 32 – 36.
- Кудря А. В., Соколовская Э. А., Ле Хай Нинь и др. Оценка строения изломов и структур в конструкционных сталях с использованием компьютеризированных процедур / Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2015. № 4. С. 44 – 52. DOI: 10.18323/2073-5073-2015-4-44-52
- Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. — М.: Металлургия, 1984. — 256 с.
- Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. 1. Дефекты решетки / Металлургия. 1982. Т. 7. С. 130 – 139.
- Власова А. М. Блокировка дислокаций в монокристаллах магния в отсутствие внешнего напряжения и сопоставление с автоблокировкой в интерметаллидах / Фундаментальные исследования. 2013. № 11 – 3. С. 447 – 450.
- Ежлов В. С., Мильвидская А. Г., Молодцова Е. В. и др. Исследование свойств крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] / Известия вузов. Материалы электронной техники. 2015. № 2. С. 13 – 17.
- Губерт И. В. Влияние упругих напряжений на формирование монокристаллов германия / IX Всерос. науч.-тех. конф. «Молодежь и наука»: сб. мат. — Красноярск: Сибирский федеральный у-т, 2013.
- Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Павлов В. Ф. Динамические свойства дислокаций в термообработанных при низких температурах пластинах кремния / Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 1. С. 47 – 50.
- Марков А. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Формирование неоднородности состава кристаллов арсенида

галлия, обусловленной дислокациями / Журнал технической физики. 1989. Т. 59. № 2. С. 106 – 110.

REFERENCES

1. Grinchenko L. Ya., Ponomarenko V. P., Filachyov A. M. Current status and prospects for infrared photoelectronics / Prikl. Fiz. 2009. N 2. P. 57 – 64 [in Russian].
2. Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research. Intel promotional materials. <http://www.intel.com/pressroom/archive/releass/2005/20050208corp.html> (accessed 28.03.2023).
3. Lattice Parameter of indium antimonide (InSb). <https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-5247-5%27> (accessed 28.03.2023).
4. Filachev A. M., Taubkin I. I., Trishenkov M. A. Solid state photoelectronics, Physical fundamentals. — Moscow: Fizmatkniga, 2005. — 236 p. [in Russian].
5. Avery D. G., Goodwin D. W., Lawson W. D., Moss T. S. Optical and photo-electrical properties of indium antimonide / Proc. Phys. Soc. Sect. B. 1954. Vol. 67. N 10. P. 761 – 767. DOI: 10.1088/0370-1301/67/10/304
6. Kulchicky N. A., Naumov A. V., Startsev V. V. Infrared matrix photodetectors: 'post-pandemic' trends. P. 1 / Fotonika. 2020. Vol. 14. N 3. P. 234 – 245 [in Russian]. DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.4.320.330
7. Compound Wafer Products. InSb. http://eandmint.co.jp/eng/wafer/product_detail/product_insb.html (accessed 28.03.2023).
8. InSb Indium Antimonide. <http://www.wafertech.co.uk/products/indium-antimonide-insb> (accessed 28.03.2023).
9. Czochralski Crystal Growth. <http://www.galaxywafer.com/galaxy/products/indium-antimonide-insb> (accessed 28.03.2023).
10. Mena J. E. F., Ojeda R. C., Reyes J. D. InSb Czochralski growth single crystals for InGaSb substrates / MRS Online Proceedings Library (OPL). 2014. Vol. 1616. P. 1 – 8. DOI: 10.1557/opl.2014.234
11. Mohan P., Senguttuvan N., Moorthy Babu S., et al. Bulk growth of InSb crystals for infrared device applications / J. Crystal Growth. 1999. Vol. 200. N 1 – 2. P. 96 – 100. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01398-0
12. Merrell J. L., Gray N. W., Bolke J. G., et al. Enabling on-axis InSb crystal growth for high-volume wafer production: characterizing and eliminating variation in electrical performance for IR focal plane array applications / Infrared Technol. Appl. XLII. SPIE. 2016. Vol. 42. P. 285 – 297. DOI: 10.1117/12.2223956
13. Kozlov R. Yu., Kormilitsina S. S., Molodtsova E. V., Zhuravlev E. O. Cultivation of indium antimonide single crystals 100 mm in diameter by the modified Czochralski method / Izv. Vuzov. Mater. Élektron. Tekhn. 2021. Vol. 24. N 3. P. 190 – 198 [in Russian]. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-3-190-198
14. Markov A. V., Milvidsky M. G., Osvensky V. B. On the role of dislocations in the formation of properties of GaAs semi-insulating single crystals / Fiz. Tekhn. Poluprovodn. 1986. Vol. 20. N 4. P. 634 – 640 [in Russian].
15. Knyazev S. N., Kudrya A. V., Komarovskiy N. Y., et al. Methods of dislocation structure characterization in AIIIIV semiconductor single crystals / Modern Electr. Mater. 2022. Vol. 8. N 4. P. 131 – 140. DOI: 10.3897/j.moem.8.4.99385
16. Milvidsky M. G., Osvensky V. B. Structural defects in epitaxial layers of semiconductors. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 160 p. [in Russian].
17. Mukherjee K. Materials science of defects in GaAs-based semiconductor lasers / Reliability of Semiconductor Lasers and Optoelectronic Devices. — Stanford university, 2021. P. 113 – 176. DOI: 10.1016/B978-0-12-819254-2.00007-2
18. Kormilitsina S. S., Molodtsova E. V., Knyazev S. N., et al. Study of the effect of treatment on the strength of unalloyed indium antimonide monocrystalline wafers / Izv. Vuzov. Mater. Élektron. Tekhn. 2021. Vol. 24. N 1. P. 48 – 56 [in Russian]. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-48-56
19. Mezheny M. V., Pavlov V. F. Dependence of the systematic error in the measurement of diffraction angles on the goniometer and sample setting / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 2. P. 39 – 42 [in Russian].
20. Gavrilov K. V., Kanevsky V. E., Pavlov V. F. Evaluation of the maximum permissible angle of deviation of the crystallographic plane (*hkl*) from the specified geometric plane of a monocrystalline sample when determining it using the standard methodology / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 12. P. 43 – 44 [in Russian].
21. Indium antimonide (InSb). <https://giredmet.ru/ru/production/antimonid-indiya-insb> (accessed 29.12.2022) [in Russian].
22. Fainshtein S. M. Surface treatment and protection of semiconductor devices. — Moscow: Énergiya, 1970. — 256 p. [in Russian].
23. Levchenko D. S., Teplova T. B., Yugova T. G. Investigation of the dislocation structure of gallium arsenide single crystals used for ultrafast microelectronics devices / II Int. Sci. and Pract. Conf. "Economics and Practical Management in Russia and Abroad": collection of materials. — Moscow: Kolomensky institute, 2015. P. 135 – 137 [in Russian].
24. Sangval K. Crystal etching: Theory. Experiment. Applications. — Moscow: Mir, 1990. — 483 p. [Russian translation].
25. Naimi E. K., Bazalevskaya S. S., Kugaenko O. M., Petrakov V. S. Investigation of acoustic parameters of lanthanum gallium tantalate single crystals subjected to cyclic deformation and thermal shock / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 11. P. 28 – 35 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-28-35
26. Gorin S. N. Semiconductor etching. — Moscow: Mir, 1965. — 382 p. [in Russian].
27. Mironov R. A., Zabezhajlov M. O., Yakushkina V. S., Rusin M. Yu. Determination of the particle size distribution of zirconium dioxide powder by static laser scattering and optical microscopy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 11. P. 32 – 36 [in Russian].
28. Kudrya A. V., Sokolovskaya E. A., Le Haj Nin, et al. Assessment of fracture structure and structures in structural steels using computerised procedures / Vektor Nauki Tolyatti. Gos. Univ. 2015. N 4. P. 44 – 52 [in Russian]. DOI: 10.18323/2073-5073-2015-4-44-52
29. Milvidsky M. G., Osvensky V. B. Structural defects in semiconductor single crystals. — Moscow: Metallurgiya, 1984. — 256 p. [in Russian].
30. Shtremel M. A. Strength of alloys. Part 1 / Metallurgiya. 1982. Vol. 7. P. 130 – 139 [in Russian].
31. Vlasova A. M. Dislocation locking in the absence of external stress in magnesium single crystals and comparison with auto-blocking in intermetallics / Fundam. Issl. 2013. N 11 – 3. P. 447 – 450 [in Russian].
32. Ezhlov V. S., Milvidskaya A. G., Molodtsova E. V., et al. Investigation of the properties of large indium antimonide single crystals grown by the Czochralski method in the crystallographic direction [100] / Izv. Vuzov. Mater. Élektron. Tekhn. 2015. N 2. P. 13 – 17 [in Russian].
33. Gubert I. V. Influence of elastic stresses on the formation of germanium single crystals / IX All-Russian Scientific and Technical Conference "Youth and Science": collection of materials. — Krasnoyarsk: Sibir. Fed. Univ., 2013 [in Russian].
34. Mezheny M. V., Milvidsky M. G., Pavlov V. F. Dynamic properties of dislocations in silicon wafers heat-treated at low temperatures / Fiz. Tv. Tela. 2001. Vol. 43. N 1. P. 47 – 50 [in Russian].
35. Markov A. V., Milvidsky M. G., Osvensky V. B. Formation of dislocation-induced heterogeneity in gallium arsenide crystals / Zh. Tekhn. Fiz. 1989. Vol. 59. N 2. P. 106 – 110 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-47-54>

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОВАКУУМНОЙ ПРОПИТКИ И НАБУХАНИЯ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© Николай Григорьевич Филиппенко

Иркутский государственный университет путей сообщения «ИрГУПС», Россия, 664075, г. Иркутск, ул. Чернышевского, д. 15; e-mail: ifpi@mail.ru

*Статья поступила 8 февраля 2023 г. Поступила после доработки 17 марта 2023 г.
Принята к публикации 23 мая 2023 г.*

При определении набухания полимерных материалов в агрессивных средах стандартными методами возникают значительные погрешности измерений. Поэтому необходимо совершенствование лабораторных методов и средств диагностики для решения исследовательских задач за счет автоматизации существующих процессов проведения испытаний с минимизацией или полным исключением субъективных составляющих погрешностей измерения. В работе представлена автоматизированная система управления (АСУ) процессом набухания герметизирующих эластомеров, использующихся в конструкциях емкостей, танков и агрегатов для хранения, перевозки, эксплуатации и перекачки жидкостей различного происхождения и свойств. Показаны способы аппаратной и алгоритмической реализации разработанной автоматизированной системы исследований и испытаний пропитки и набухания герметизирующих полимеров на примере наполнения стандартной рабочей жидкостью образцов эластомеров марки МБС. Полученные результаты могут быть использованы для сокращения времени пропитки и набухания герметизирующих эластомеров за счет предложенного метода заполнения и разработанной интегрированной АСУ процессом заполнения.

Ключевые слова: автоматизация; алгоритм управления; пропитка; набухание; полимеры; эластомеры.

A SYSTEM OF AUTOMATED CONTROL OF THERMAL VACUUM IMPREGNATION AND SWELLING OF SEALING ELASTOMERS

© Nikolay G. Filippenko

Irkutsk State Transport University (IrGUPS), 15, ul. Chernyshevskogo, Irkutsk, 664075, Russia; e-mail: ifpi@mail.ru

Received February 8, 2023. Revised March 17, 2023. Accepted May 23, 2023.

When determining the swelling of polymeric materials in aggressive environments by standard test methods, significant measurement errors occur which entails the necessity of improving laboratory methods and diagnostic tools to solve research problems by automation of existing testing processes and minimization or complete elimination of the subjective components of measurement errors. We present an automated control system (ACS) for the process of swelling of sealing elastomers used in the construction of containers, tanks and units for storage, transportation, operation and pumping of liquids of various origins and properties. Methods of hardware and algorithmic implementation of the developed automated system for studying and testing impregnation and swelling of sealing polymers are shown on the example of filling MBS elastomer samples with a standard working fluid. The results obtained can be used to reduce the time of impregnation and swelling of sealing elastomers due to the proposed filling method and the developed integrated automatic control system for the filling process.

Keywords: automation; control algorithm; impregnation; swelling; polymers; elastomers.

Введение

Конструкция и использование изделий из полимеров предусматривают их эксплуатацию в контакте с агрессивными средами различной этиологии. Чаще всего подобные изделия приме-

няют для обеспечения герметизации тех или иных соединений.

При контакте полимеров со средами (растворителями) происходит взаимодействие, приводящее к их набуханию [1 – 3]. Набухание полимера

связано с изменением его структуры и увеличением объема. При этом давление в полимере может значительно меняться (от нескольких десятков до сотен мегапаскалей), что приводит к выходу из строя в процессе эксплуатации изделий из этих материалов [4 – 7].

Существующие методы испытаний полимеров на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред (ГОСТ 269–96, ГОСТ 9.030–92, ОСТ 7338–90) и проведенные на их основе натурные испытания показали, что затрачиваемое время на пропитку материала составляет (для эластомера марки МБС) 144 ч. Было также отмечено, что точностные показатели измерения массы пропитанных образцов во многом зависят от чистоты проведения испытаний (качества удаления свободной жидкости с поверхности образцов). Отметим, что в условиях производственных подразделений это трудно выполнимо и затратно. В этом случае точность полученных данных обеспечивается большим количеством экспериментов, что неизбежно приводит к увеличению трудоемкости.

Цель работы — разработка автоматизированной системы управления (АСУ) процессом пропитки и набухания герметизирующих эластомеров.

Методика

Исследования кинетики пропитки полимеров показывают, что изменение объема и массы полимерного образца в результате поглощения жидкостей характеризуется степенью набухания, определяемой отношением массы и объема исходного и набухшего материалов [7]. В зависимости от материала полимера и растворителя набухание может быть ограниченным или носить неограниченный характер [8]. В качестве условий проведения испытаний, как правило, принимают нормальные условия.

Физика процесса набухания многостадийна. Упрощенно она может быть представлена завершающим этапом пропитки, на котором молекулы растворителя встраиваются между макромолекулами и увеличивают пространство между отдельными сегментами и цепями полимерного материала [9].

Для определения динамики пропитки и набухания полимерных материалов используют различные методы, направленные на повышение точности и уменьшение трудоемкости.

Один из основных и наиболее точных — гравиметрический метод, заключающийся в периодическом взвешивании полимерных образцов, помещенных в среду растворителя. Степень

набухания полимера в этом случае определяют, используя следующую формулу:

$$Q = \frac{m_{\text{проп}} - m_{\text{исх}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $m_{\text{исх}}$, $m_{\text{проп}}$ — массы образца до и после пропитки и набухания.

Метод удлинения нитей применяют для испытания полимеров, выполненных в виде различных полос и нитей. Предварительно измеренный образец помещают в емкость с растворителем и измеряют его длину после окончательного заполнения и набухания. Степень набухания рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{l_{\text{проп}} - l_{\text{исх}}}{l_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $l_{\text{исх}}$, $l_{\text{проп}}$ — длины образца до и после пропитки и набухания.

Отметим, что данным методом можно измерять степень набухания и других, геометрически более сложных изделий. При этом в случае изотропности материала полимера измерения можно ограничить одним из параметров его геометрии.

Наиболее удобный и приемлемый по соотношению трудозатраты — точность — объемный метод контроля процесса набухания. При его использовании образец полимера помещают в устройство и измеряют объем жидкости до и после ее поглощения. Затем проводят расчет объема поглощенного растворителя:

$$V_p = V_{\text{исх}} - V_{\text{ост}}, \quad (3)$$

где $V_{\text{исх}}$, $V_{\text{ост}}$ — исходный и остаточный объемы растворителя.

Далее определяют степень набухания полимера:

$$Q = \frac{V_p \rho}{m_{\text{исх}}}, \quad (4)$$

где ρ — плотность растворителя.

Обсуждение результатов

Изучение и анализ основных способов контроля набухания полимерных материалов показали, что контролируемые параметры процесса заполнения — изменения массы Δm , линейного размера Δl образцов до и после пропитки и объема ΔV заполненной жидкости (растворителя). Причем в качестве параметров контроля, соответствующих критериям высокой точности в совокупности с низкими трудозатратами проведения контрольных испытаний, целесообразнее ис-

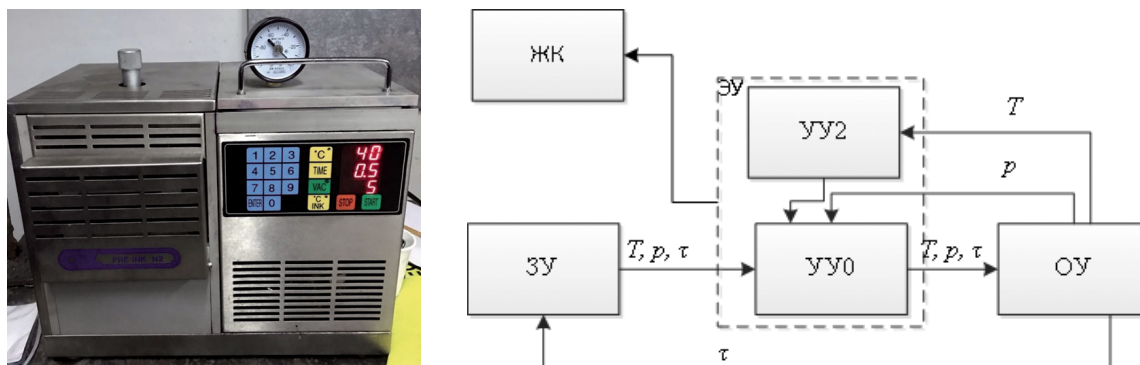


Рис. 3. Оборудование термовакuumное AZ preink N2 и его структурная схема

Fig. 3. Thermal vacuum equipment AZ preink N2 and its block diagram

полнения и набухания полимеров [13 – 15]. При этом принцип управления оборудования частично схож с NoseLab ATS, но имеет более упрощенную структуру.

Оборудование AZ preink N2 обеспечивает надежное поддержание заданных температурных и барометрических показателей в рабочей камере. Однако было выявлено, что оснащение не дает возможности контролировать степень заполнения образцов ни по массе, ни по объему впитываемой жидкости (растворителя), а измерения, проводимые по стандартным методикам с привлечением дополнительного оборудования, малопродуктивны. Кроме того, необходимо учитывать субъективные погрешности процесса измерения, всегда присутствующие при данных методах контроля.

Дополнительный блок контроля и управления на базе МК Atmega 328, интегрированный в оборудование AZ preink N2, дает возможность в режиме реального времени рассчитывать величину набухания за счет добавления в систему управления датчиков определения контролируемых параметров (объема заполняемой жидкости (растворителя) (V_p , $V_{исх}$) и меняющихся геометрических размеров ($h_{исх}$, $h_{проп}$) исследуемого материала) [16 – 18].

Аппаратное решение контроля параметров было найдено за счет установки трехосевого датчика положения (гироскопа) модели GY-521MPU-6050. Повысить точность измерения уровня жидкости и высоты набухания образца позволил разработанный и апробированный датчик, основанный на эффекте магнитомера Холла [19]. Отметим, что совмещенные возможности датчика положения и магнитомера присутствуют в датчиках модели MPU9250, но их показатели по помехоустойчивости и стоимости значительно уступают бюджетной модели GY-521MPU-6050.

На рис. 4 приведена схема автоматизированной экспериментальной установки. Контроль и передача данных от ЭУ2 на ПК были организованы

ны по COM-порту протоколом передачи ASCII (скорость — 9600 бит/с). Обработка, хранение и визуализация данных осуществлялись в режиме реального времени с помощью ПО PowerGraph.

Разработанный алгоритм системы управления процессом пропитки и набухания полимерных материалов в агрессивной среде построен по блочной схеме и состоит из двух управляющих электронно-вычислительных устройств [20]: первый блок — штатно установленные приспособления, условно разделенные на устройства поддержания температуры, установленного давления и контроля времени работы оборудования; во второй блок были интегрированы устройства контроля размеров (высоты) образца и уровня жидкости.

Вычислительные мощности установленного программируемого контроллера (ЭУ2) позволяют проводить необходимые расчеты и выводить на ПК данные по динамике заполнения полимерного образца. Учитывая, что изготавливаемые образцы в определенных пределах имеют некоторые отличия как по высоте, так и по объему [21 – 23], в АСУ была предусмотрена возможность начальной настройки (калибровки) системы контроля по высоте установленного образца и уровню залитой жидкости.

Таким образом, разработанная АСУ и алгоритм ее функционирования значительно расширили возможности оборудования AZ preink N2. Впервые появилась возможность в режиме реального времени осуществлять прямой контроль заполнения и набухания образцов жидкостью (растворителем), а адаптивная система калибровки упростила наладку и подстройку системы контроля под образцы различных размеров. Все это упрощает процесс технологической подготовки, снижает трудозатраты и время на производство образцов и проведение контрольных испытаний. Прямые измерения заполняемости и набухания полимерных материалов, их автоматизация в части процессов сбора, обработки, передачи, ви-

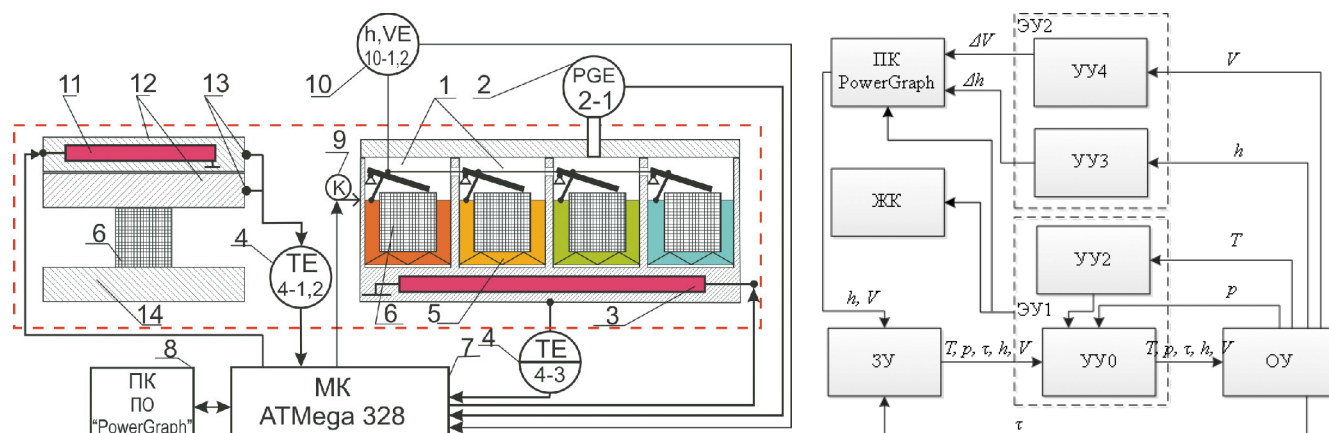


Рис. 4. Схема автоматизированной экспериментальной установки: 1 — вакуумная камера; 2 — манометр; 3 — нагревательный элемент; 4 — датчик температуры; 5 — рабочие жидкости; 6 — образец; 7 — микроконтроллер; 8 — ПК; 9 — вакуумный компрессор; 10 — датчики уровня жидкости и высоты образца (гироскопы); 11 — нагревательный элемент камеры сушки; 12 — установочные плиты; 13 — датчики температуры; 14 — прессовая плита

Fig. 4. Scheme of the experimental setup: 1 — vacuum chamber; 2 — pressure gauge; 3 — heating element; 4 — temperature sensor; 5 — working fluids; 6 — sample; 7 — microcontroller; 8 — personal computer; 9 — vacuum compressor; 10 — tilt angle sensors (gyros); 11 — heating element of the drying chamber; 12 — mounting plates; 13 — temperature sensors; 14 — press plate

зуализации и хранения также уменьшают трудоемкость и исключают погрешности, связанные с человеческим фактором при выполнении операций.

Экспериментальную апробацию АСУ проводили на образцах из эластомера марки МБС. Изделия из него наиболее часто применяют в машиностроении в качестве герметизирующих уплотнений при перевозке, перекачке и хранении агрессивных материалов.

Применяемые в технике транспортного машиностроения рабочие среды не имеют постоянного химического состава, поэтому в качестве рабочей среды выбрали стандартную рабочую жидкость (СРЖ) [4, 11, 24].

Заполнение осуществляли при температурах 20 – 50 °С, соответствующих часто встречающимся условиям эксплуатации. Установили, что сколько-нибудь значительного влияния на пропитку полимеров температурные воздействия (в данном диапазоне) не оказывают. Поэтому в дальнейших экспериментах за температуру наполнения принимали нормальную температуру $t = 20\text{ °C}$.

Изменение атмосферного давления в реальных условиях эксплуатации также не влияет на пропитку эластомерных материалов, поэтому условием проведения экспериментов было нормальное давление.

Образцы перед испытаниями осматривали на предмет сплошности и наличия наружных повреждений. Точность измерения размеров образцов составляла 0,01 мм.

Акклиматизацию образцов проводили за счет предварительного их размещения в камере суш-

ки при одностороннем начальном нагреве прессовой плитой 14 (см. рис. 4). Дальнейший нагрев осуществлялся сведенными, контактирующими с образцом 6 установочными плитами 12. Нагрев плит проводился нагревателем 11, контроль осуществлялся термодатчиками (термопарами) 4, присоединенными к установочным плитам. Нагреватель 4 использовался также для поддержания рабочей температуры камеры 1.

После окончания акклиматизации образцы помещали в ячейки с рабочей жидкостью 5. Далее включался вакуумный компрессор 9, давление контролировалось датчиком давления 2. Данные передавались в микроконтроллер 7, который формировал управляющие команды для автоматизированного управления процессом и отправлял данные на ПК 8. Установленное ПО PowerGraph позволяло обрабатывать, визуализировать, конвертировать и хранить информацию о параметрах работы оборудования и процессе пропитки и набухания полимерных материалов.

Показателем наполнения служила динамика изменения массы образцов. Среднеарифметическое суммарной массы образцов $\bar{M}$ рассчитывали следующим образом.

Расчет начальной массы образца M_0 , начального объема жидкости V_0 в рабочей камере и ее массы $M_{ж}$ проводили по формулам:

$$M_0 = abhp, \quad (5)$$

$$V_0 = a_1b_1h_1, \quad (6)$$

$$M_{ж} = V_0\rho_1, \quad (7)$$

где a, b, h, ρ — длина, ширина, высота, плотность материала образца; a_1, b_1, h_1 — длина, ширина,

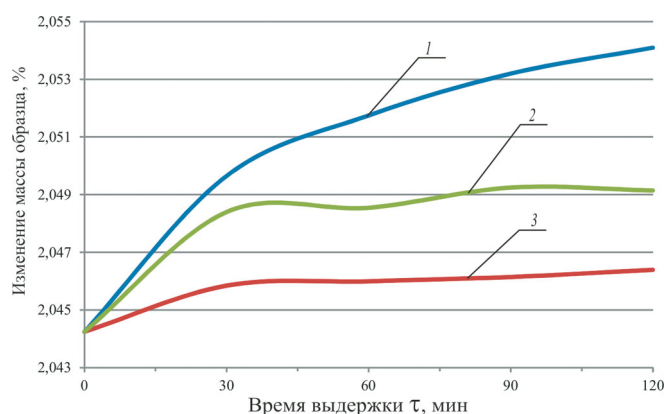


Рис. 5. Зависимости изменения массы образцов капролона ПА-6 (1), фторопласта ФТ-4 (2) и армамида ПА-66 (3) от времени выдержки в СРЖ в термовакуумной камере

Fig. 5. Dependences of changes in the mass of caprolon PA-6 (1), fluoroplast FT-4 (2) and armamide PA-66 (3) samples on the exposure time in SRF in the thermal vacuum chamber

высота заполнения жидкостью рабочей камеры; ρ_1 — плотность СРЖ, определяемая зависимостью процентных соотношений плотностей составляющих ее компонентов.

Принимая во внимание изотропию эластомера (его анизотропия проявляется только при молекулярной подвижности эластомеров в процессе кристаллизации, которая происходит при растяжении более чем на 200 %), можно утверждать, что $\Delta h = \Delta a = \Delta b$. Поэтому дальнейшие измерения контролирующих параметров можно проводить по высоте образца и уровню (объему) СРЖ.

Принимали, что измеренные на этапе калибровки высоты образца (h) и объема жидкости (V) $\Delta h = \Delta a = \Delta b = 0$. Использовали следующие переменные: $h_0 = h$, $V_0 = V$.

Полученные данные изменения высоты образца и уровня жидкости, а соответственно, и ее объема в процессе заполнения позволяют рассчитать массу заполненного образца. Учитывая, что $\Delta V = V_0 - V_1$, а $V_1 = (a + \Delta h)(b + \Delta h)(h + \Delta h)$, масса заполненного образца может быть вычислена как

$$\Delta M = \Delta V \rho_1 \text{ или } \overline{M} = \sum_{i=1}^N \Delta M_i, \quad (8)$$

где ΔM_i — значение массы; N — количество измерений.

Экспериментальные данные свидетельствуют об удовлетворительной динамике изменения массы полимерного материала марки МБС при выдержке его в СРЖ термовакуумной установки. Применение разработанной АСУ процессом заполнения для определения набухания эластомера

ра позволило сократить время контрольных испытаний со 144 ч до 26 мин.

На рис. 5 представлены данные заполнения различных полимерных материалов, используемых в машиностроении в качестве конструкционных.

Видно, что по сравнению с пропиткой эластомера марки МБС (26 мин) наблюдается увеличение времени заполнения образцов (капролон — более 120 мин, армамид — около 100, фторопласт — около 120 мин). Поскольку длительность заполнения полимеров стандартными методами может исчисляться сотнями часов, перспективность использования разработанной АСУ процесса термовакуумного заполнения для контроля набухания материалов очевидна.

Отметим, что капролон (см. рис. 5) после 30 мин интенсивного заполнения СРЖ не прекратил впитывание и после 120 мин. Исследование процесса неограниченного наполнения полимеров открывает возможность создания наполненных, самосмазывающихся конструкций из полимеров или определения деструктивных изменений в них.

Заключение

Таким образом, на основе проведенных испытаний, помимо определения контролируемых параметров, разработан алгоритм работы АСУ процессом термовакуумной пропитки и набухания полимерных материалов. Впервые в системе управления реализована автоматизированная функция начальной калибровки оборудования, дающая возможность исследований различающихся по размерам образцов полимерных материалов. Кроме того, апробация АСУ и методики ее интегрирования в существующее оборудование (AZ preink N2) экспериментально подтвердила сокращение времени пропитки со 144 ч до 27 мин при лабораторных исследованиях заполнения наиболее используемого материала уплотнений марки МБС. Используя разработанную АСУ, можно осуществлять контроль ресурса эксплуатации изделий из полимерных материалов в зависимости от степени их наполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 г. / Авиационные материалы и технологии. 2020. № 5. С. 7 – 17.
2. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2020. — 620 с.
3. Мартин Дж. М., Смит У. К. Производство и применение резинотехнических изделий / Пер с англ. — СПб.: Профессия, 2019. — 480 с.

4. Буторин Д. В., Чуклай И. В. Технологии маслonaполнения полимерных и композитных антифрикционных материалов / VII Международ. науч.-практ. конф. «Транспортная инфраструктура Сибирского региона»: сб. мат. — Иркутск: ИрГУПС, 2016. С. 490 – 495. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6
5. Филиппенко Н. Г., Буторин Д. В., Лившиц А. В. Определение фазовых и релаксационных переходов в полимерных материалах / Автоматизация. Современные технологии. 2017. Т. 71. № 4. С. 171 – 175.
6. Лившиц А. В., Ларченко А. Г., Филатова С. Н. Высоко-частотная электротермическая обработка неметаллического вторичного сырья / Наука и образование. 2014. № 6. С. 55 – 65.
7. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. — М.: Химия, 1989. — 430 с.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. — М.: Научный мир, 2007. — 573 с.
9. Дубинский В. Г., Кудрявцев Д. А. Совершенствование технологий и оборудования для осушки МГ после испытаний / Нефть и газ. 2009. № 2/н. С. 20 – 23.
10. Филиппенко Н. Г., Буторин Д. В., Лившиц А. В. и др. Автоматизация измерения температуры полимерного материала при высокочастотном электротермическом нагреве / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2017. № 1(53). С. 96 – 103.
11. Филиппенко Н. Г., Лившиц А. В. Автоматизированные исследования процесса пропитки эластомеров / Электротехнологии и электрооборудование в АПК. 2022. Т. 69. № 1(46). С. 72 – 78. DOI: 10.22314/2658-4859-2022-69-1-72-78
12. Bakanin D., Bychkovsky V., Butorin D. Development and automation of the device for determination of thermophysical properties of polymers and composites / Advances in Intelligent Systems and Computing. 2020. Vol. 982. P. 731 – 740. DOI: 10.51955/23121327_2022_2_19
13. Сафин Р. Р., Хасаншин Р. Р., Сафин Р. Г. Исследование конвективной сушки пиломатериалов при стационарном пониженном давлении / IV Международ. симпозиум «Строение, свойства и качество древесины»: сб. тр. — СПб., 2004. С. 523 – 526.
14. Сафин Р. Р. Исследование процессов вакуумной сушки пиломатериалов при конвективных методах подвода тепла / Вестник ТГТУ. 2006. Т. 12. № 4А. С. 978 – 993.
15. Ковалева Л. А., Ливанова Н. М., Овсянников Н. Я. Исследование набухания резин из бутадиеннитрильных каучуков в неполярном растворителе *n*-гептане / XVIII Международ. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии»: сб. тр. — М.: НИЦ шинной промышленности, 2012. С. 63 – 66.
16. Маскулюинате О. Е., Морозов Ю. Л. Влияние способа введения пластификатора на свойства парафинатных каучуков БНКС и стандартные резины на их основе / Каучук и резина. 2016. № 3. С. 14 – 17.
17. Анисимов Б. Ю., Дыбман А. С., Имянитов Л. С., Поляков С. А. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков / Каучук и резина. 2017. № 2. С. 32 – 38.
18. Чайкун А. М., Елисеев И. С., Наумов М. А., Венедиктова О. А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин / Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3. С. 53 – 55.
19. Филиппенко Н. Г. Исследование механических характеристик полиамидных материалов сепараторов буксовых узлов подвижного состава / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 12. С. 43 – 47.
20. Думчев И. С., Ларченко А. Г., Попов С. И. и др. Восстановление полиамидных сепараторов подшипников буксового узла подвижного состава ОАО РЖД / Молодой ученый. 2017. № 12. С. 48 – 51. DOI: 10.15826/analitika.2012.19.2.009
21. Ефимов В. А., Шведкова А. К., Коренькова Т. Г. и др. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях / Труды ВИАМ. 2021. № 1. Ст. 05. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26
22. Tomba J., Xiaodong Y., Fugang L. Polymer Blend Latex Films: Miscibility and Polymer Diffusion Studied by Energy / Transfer. Polymer. 2018. N 49(8). P. 2055 – 2064.
23. Coat J. Polymer heterogeneity in waterborne coatings / Technol. Res. 2020. N 7(1). P. 1 – 21. DOI: 10.1007/s11998-009-9201-5
24. Каблов Е. Н. Химия в авиационном материаловедении / Российский химический журнал. 2018. Т. 1. С. 31 – 41.

REFERENCES

1. Kablov E. N. Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing until 2030 / Aviat. Mater. Tekhnol. 2020. N 5. P. 7 – 17 [in Russian].
2. Dick J. S. Rubber Technology: Formulation and Testing. — St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2020. — 620 p. [Russian translation].
3. Martin J. M., Smith W. K. Production and application of rubber products. — St. Petersburg: Professiya, 2019. — 480 p. [in Russian].
4. Butorin D. V., Chuklay I. V. Technology of oil filling of polymeric and composite antifriction materials / VII International Scientific and Practical Conference “Transport infrastructure of the Siberian region”: coll. of works. — Irkutsk: IrGUPS, 2010. P. 490 – 495 [in Russian]. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6
5. Filippenko N. G., Butorin D. V., Livshits A. V. Determination of phase and relaxation transitions in polymeric materials / Avtom. Sovr. Tekhnol. 2017. Vol. 71. N 4. P. 171 – 175 [in Russian].
6. Livshits A. V., Larchenko A. G., Filatova S. N. High-frequency electrothermal treatment of non-metallic secondary raw materials / Nauka Obraz. 2014. N 6. P. 55 – 65 [in Russian].
7. Tugov I. I., Kosturkina G. I. Chemistry and physics of polymers. — Moscow: Khimiya, 1989. — 430 p. [in Russian].
8. Tager A. A. Physicochemistry of polymers. — Moscow: Nauchnyi mir, 2007. — 573 p. [in Russian].
9. Dubinsky V. G., Kudryavtsev D. A. Improvement of technologies and equipment for gas pipeline drying after testing / Neft' Gas. 2009. N 2/n. P. 20 – 23 [in Russian].
10. Filippenko N. G., Butorin D. V., Livshits A. V. Automation of measuring the temperature of polymeric material during high-frequency electrothermal heating / Sovr. Tekhnol. Sist. Anal. Model. 2017. N 1(53). P. 96 – 103 [in Russian].
11. Filippenko N. G., Livshits A. V. Automated studies of the process of impregnation of elastomers / Élektrotekhnol. Élektrooborud. APK. 2022. Vol. 69. N 1(46). P. 72 – 78 [in Russian]. DOI: 10.22314/2658-4859-2022-69-1-72-78
12. Bakanin D., Bychkovsky V., Butorin D. Development and automation of the device for determination of thermophysical properties of polymers and composites / Advances in Intelligent Systems and Computing. 2020. Vol. 982. P. 731 – 740. DOI: 10.51955/23121327_2022_2_19
13. Safin R. R., Khasanshin R. R., Safin R. G. Study of convective drying of lumber under stationary reduced pressure / Proceedings of the IV International Symposium “Structure, properties and quality of wood”. — St. Petersburg, 2004. P. 523 – 526 [in Russian].
14. Safin R. R. Study of the processes of vacuum drying of lumber with convective methods of heat supply / Vestn. TGTU. 2006. Vol. 12. N 4A. P. 978 – 993 [in Russian].
15. Kovaleva L. A., Livanova N. M., Ovsyannikov N. Ya. Investigation of the swelling of rubbers from butadiene nitrile rubbers in the non-polar solvent *n*-heptane / Proceedings of the XVIII International Scientific and Practical. conf. “Rubber industry. Raw material. Materials. Technology”. — Moscow: NITS shinnoi promyshlennosti, 2012. P. 63 – 66 [in Russian].
16. Maskulyuinat O. E., Morozov Yu. L. Influence of the method of introducing a plasticizer on the properties of BNKS paraffin rubbers and standard rubbers based on them / Kauchuk Rezina. 2016. N 3. P. 14 – 17 [in Russian].

17. **Anisimov B. Yu., Dybman A. S., Imyanitov L. S., Polyakov S. A.** Hydrogenation of butadiene-nitrile rubbers / *Kauchuk Rezina*. 2017. N 2. P. 32 – 38 [in Russian].
18. **Chaikun A. M., Eliseev I. S., Naumov M. A., Venediktova O. A.** Features of building recipes for frost-resistant rubber / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 3. P. 53 – 55 [in Russian].
19. **Filippenko N. G.** Investigation of the mechanical characteristics of polyamide materials of separators for axle boxes of rolling stock / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 12. P. 43 – 47 [in Russian].
20. **Dumchev I. S., Larchenko A. G., Popov S. I., et al.** Restoration of polyamide separators of bearings of the axle box unit of the rolling stock of Russian Railways / *Molodoy ucheny*. 2012. N 12. P. 48 – 51 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.019.2.009
21. **Efimov V. A., Shvedkova A. K., Korenkova T. G., et al.** Study of polymeric structural materials under the influence of climatic factors and loads in laboratory and natural conditions / *Tr. VIAM*. 2021. N 1. Art. 05 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-11-16-26
22. **Tomba J., Xiaodong Y., Fugang L.** Polymer Blend Latex Films: Miscibility and Polymer Diffusion Studied by Energy / *Transfer. Polymer*. 2018. N 49(8). P. 2055 – 2064.
23. **Coat J.** Polymer heterogeneity in waterborne coatings / *Technol. Res.* 2020. N 7(1). P. 1 – 21. DOI: 10.1007/s11998-009-9201-5
24. **Kablov E. N.** Chemistry in aviation materials science / *Russian Chemical Journal*. 2018. Vol. 1. P. 31 – 41 [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-55-61>**ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА МОДУЛЬ НОРМАЛЬНОЙ
УПРУГОСТИ СТАЛИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ РАСТЯЖЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ**

© Вячеслав Михайлович Матюнин*, Артем Юрьевич Марченков,
Мария Викторовна Горячкина, Антон Юрьевич Поройков, Дарья
Александровна Жгут, Мырзамамат Арзиевич Каримбеков, Анастасия
Алексеевна Панькина

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14;

*e-mail: MatyuninVM@mpei.ru

*Статья поступила 20 января 2023 г. Поступила после доработки 24 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Модуль нормальной упругости считается достаточно устойчивой физико-механической характеристикой материалов, мало зависящей от их состава и структуры. Среди факторов, влияющих на модуль нормальной упругости, выделяют температуру и анизотропию. Сведения о влиянии масштабного фактора на модуль нормальной упругости весьма ограничены, а иногда и противоречивы. Цель данной работы — исследование влияния масштабного фактора на модуль упругости стали 45, определяемый растяжением геометрически подобных образцов с разным исходным диаметром. Испытания образцов проводили на универсальной машине Instron 8801 со скоростью деформирования 0,1 мм/мин при комнатной температуре. Упругие деформации при растяжении измеряли двумя способами — с помощью навесного экстензометра и методом корреляции цифровых изображений. Оба метода показали достаточно близкие результаты при испытании образцов одинакового диаметра. Однако метод корреляции цифровых изображений позволил выполнить измерения упругих деформаций на образцах малого диаметра, на которых нельзя было закрепить экстензометр. Установлено снижение модуля упругости с увеличением исходного диаметра образца. Получены графические зависимости модуля упругости от диаметра образца и площади его поперечного сечения. Изложены возможные причины снижения модуля упругости под влиянием масштабного фактора. Среди этих причин основными можно считать уменьшение удельной поверхности и удельной поверхностной энергии, увеличение деформируемого объема, снижение скорости деформации при постоянной скорости деформирования. Уменьшение модуля упругости под воздействием масштабного фактора необходимо учитывать в расчетах на прочность и при оценке остаточного ресурса деталей и конструкций с относительно большими сечениями и толщинами стенок.

Ключевые слова: модуль нормальной упругости; растяжение образцов; экстензометр; метод корреляции цифровых изображений; масштабный эффект.

**THE SCALE FACTOR EFFECT ON YOUNG'S MODULUS OF STEEL SPECIMENS
DETERMINED BY TENSILE TESTS**

© Vyacheslav M. Matyunin*, Artem Yu. Marchenkov, Maria V. Goryachkina,
Anton Yu. Poroykov, Daria A. Zhgut, Myrzamamat A. Karimbekov,
Anastasia A. Pankina

National research university "Moscow Power Engineering Institute", 14, Krasnokazarmennaya ul., Moscow, 111250, Russia;

*e-mail: MatyuninVM@mpei.ru

Received January 20, 2023. Revised February 24, 2023. Accepted March 30, 2023.

The modulus elasticity (or Young's modulus) is considered to be a rather stable physical and mechanical characteristic of metallic materials being a weak function of the chemical composition and structure. However, the temperature and anisotropy can be referred as the main factors affecting the Young modulus. Scanty data on the scale factor effect on Young's modulus are sometime even contradictory. We present the results of studying the impact of the scale factor on Young's modulus of steel 45 determined by the

tension of cylindrical tensile specimens with different initial diameters on an Instron 8801 machine with a movable traverse speed of 0.1 mm/min at room temperature. An extensometer and a digital image correlation (DIC) method were used to measure elastic deformations. Both methods showed fairly close results during tensile testing of specimens with equal diameters. DIC method made it possible to measure elastic deformations on small-size specimens on which it was impossible to fix the extensometer. A decrease in the Young modulus with an increase in the specimen diameter has been revealed. Graphical dependences of the Young modulus on the specimen diameter and cross-sectional area have been obtained. Possible reasons for the decrease in the Young modulus under the influence of the scale factor have been indicated. A decrease in the specific surface area and specific surface energy, an increase in the deformable volume, and a decrease in the strain rate at a constant movable traverse speed are among the main reasons. The decrease in Young's modulus under the influence of the scale factor must be taken into account in strength calculations and in assessing the residual life of large-scale parts and structures with relatively large cross sections and wall thicknesses.

Keywords: Young's modulus; tensile tests; extensometer; digital image correlation; scale factor.

Введение

Модуль нормальной упругости (модуль Юнга) E_m — фундаментальное физико-механическое свойство металла, характеризующее жесткость его кристаллической решетки, которая зависит от межатомного притяжения. Чем выше модуль нормальной упругости, тем меньшую упругую деформацию ε вызывает одно и то же действующее напряжение σ , что следует из закона Гука

$$\sigma = E_m \varepsilon. \quad (1)$$

Модуль нормальной упругости — параметр, широко применяемый в механике материалов и конструкций, физике, материаловедении, кристаллографии и других дисциплинах. Например, E_m используют для расчетов на прочность деталей и конструкций, оценки ресурса металла и изделий под воздействием эксплуатационных факторов, установления связей между различными механическими характеристиками и других целей.

Принято считать, что модуль нормальной упругости является устойчивой физико-механической характеристикой металлов и сплавов, мало зависящей, например, от химического состава, режимов термической обработки, скорости нагружения. Среди факторов, способных повлиять на модуль нормальной упругости, выделяют в основном температуру [1, 2], анизотропию [3, 4], структурную повреждаемость. Однако влияние масштабного фактора, обусловленное размерами образцов, изучено мало. В технической литературе встречаются подобные сведения, но они ограничены и неоднозначны. В качестве масштабных параметров иногда используют диаметр образца или его удельную поверхность. Так, например, в [5] выявлено значительное увеличение E_m при уменьшении диаметров образцов от 70 до 30 мм для композитных материалов. Заметим, что у подобных образцов с уменьшением диаметров увеличивается его удельная поверхность. Однако согласно результатам экспериментов,

приведенным в [6], с увеличением удельной поверхности образца явных изменений E_m не наблюдается. Авторы [7] при исследовании E_m резонансным методом выявили его сильное повышение при переходе от микро- к нанодиапазону.

В связи с вышеизложенным цель данной работы — исследование влияния размеров образцов на модуль нормальной упругости при его определении методом растяжения.

Материалы, образцы, оборудование и методики экспериментов

Для установления влияния масштабного фактора на значение модуля нормальной упругости проводили серию испытаний на растяжение образцов с различными размерами. Использовали цилиндрические пропорциональные пятикратные образцы, различающиеся диаметрами и длиной рабочей части.

Материал образцов — прутки диаметром 20 мм из среднеуглеродистой конструкционной стали 45. Из этого прутка точением были изготовлены подобные пятикратные цилиндрические образцы с диаметрами рабочих частей d_0 , равными 19,00; 13,01; 10,79; 4,99; 3,05; 1,85 и 0,99 мм. На последнем этапе изготовления образцов их поверхности обрабатывали электролитическим способом для снятия наклепа, полученного механической обработкой.

Испытания образцов растяжением выполняли на машине Instron 8801 со скоростью деформирования 0,1 мм/мин. При определении модуля нормальной упругости E_m в упругой части диаграммы использовали навесной экстензометр Instron GL10 с измерительной базой 10 мм (рис. 1).

Навесной экстензометр позволял точно фиксировать изменение продольной деформации рабочей части образца ($\varepsilon_{\text{экт}}$) и строить диаграмму растяжения в координатах напряжение σ — деформация $\varepsilon_{\text{экт}}$. Нагружение каждого образца проводили в упругой области до достижения напряжения не менее 200 МПа, после чего образец

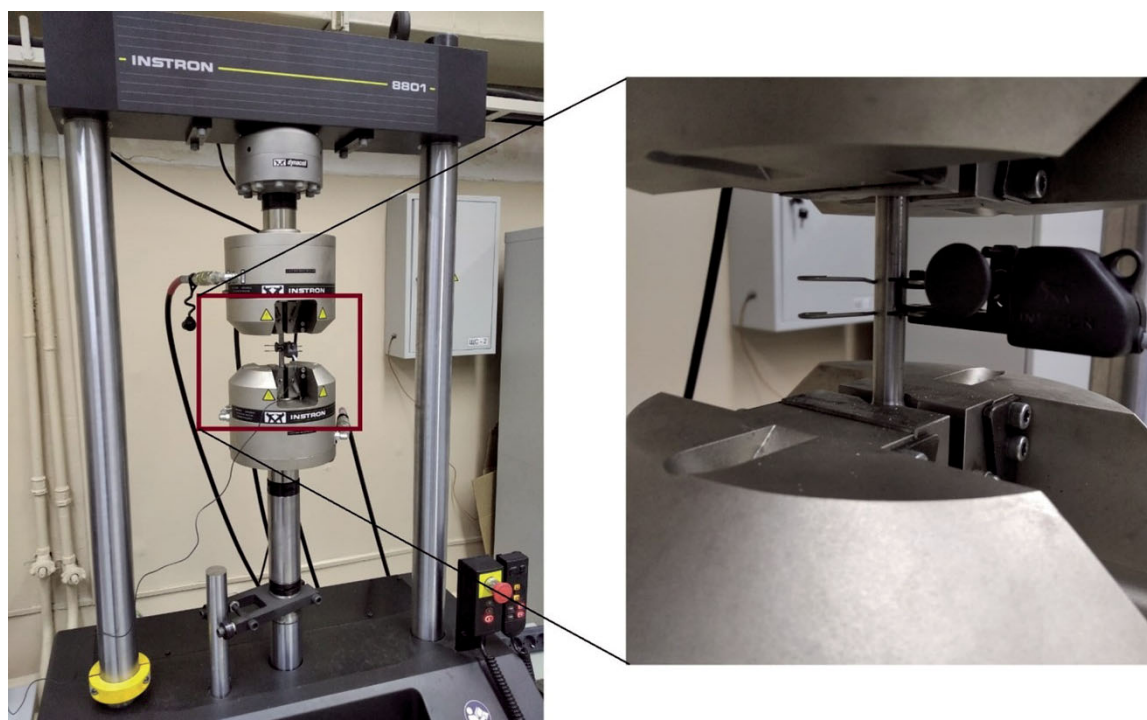


Рис. 1. Испытательная машина Instron 8801 с установленным навесным экстензометром для определения модуля нормальной упругости материала

Fig. 1. Instron 8801 testing machine with extensometer for Young's modulus determination

разгружали, чтобы убедиться, что его деформация носила полностью упругий характер. Такие нагружения повторяли не менее пяти раз для каждого образца. Затем в интервале напряжений от 0 до 200 МПа полученную диаграмму растяжения аппроксимировали прямой линией с использованием метода наименьших квадратов и по наклону полученного упругого участка относительно горизонтальной оси определяли модуль нормальной упругости по формуле

$$E_M = \sigma / \epsilon_{\text{экт}}. \quad (2)$$

Навесной экстензометр не удавалось надежно закрепить на рабочих частях самых тонких образцов ($d_0 = 0,99$ мм). В связи с этим для определения модуля нормальной упругости на этих образцах, а также некоторых образцах большего диаметра использовали оптический метод измерения деформаций — метод корреляции цифровых изображений (Digital Image Correlation, или DIC). Он основан на получении изображений поверхности образца во время деформации. Кросс-корреляционная обработка изображений позволяет отследить изменения, происходящие с поверхностью во время испытаний, и рассчитать поле деформации с высоким пространственным разрешением. В качестве измерительной установки использовали систему LaVision StrainMaster (рис. 2).

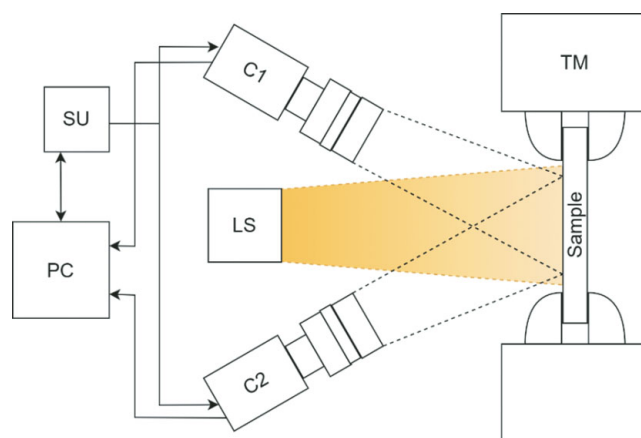


Рис. 2. Схема испытания статическим растяжением стального образца с применением оптической измерительной системы LaVision StrainMaster: PC — персональный компьютер; TM — испытательная машина; Sample — образец; LS — система освещения; C1 и C2 — две камеры; SU — блок синхронизации

Fig. 2. Static tensile test scheme for a steel sample using a LaVision StrainMaster optical measuring system: PC — personal computer; TM — testing machine; LS — lighting system; C1 and C2 — cameras; SU — synchronization unit

Система LaVision StrainMaster состоит из двух видеокамер Imager SX (C1 и C2), устройства синхронизации захвата изображений с камер PTU (SU) и персонального компьютера (PC) с программным обеспечением DaVis 8.4. Цифровые камеры Imager SX построены на основе мо-

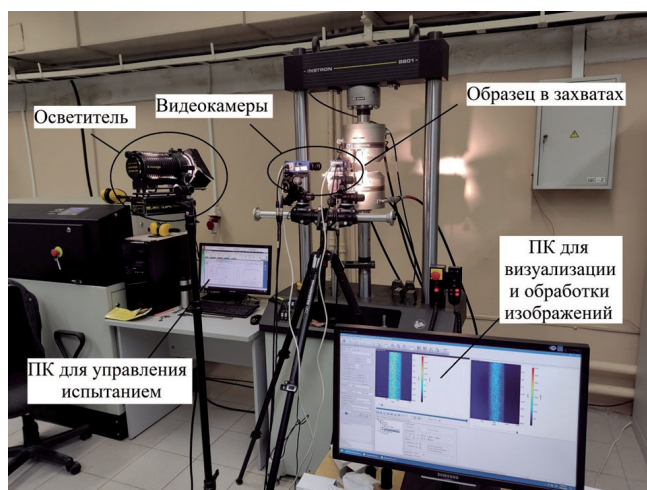


Рис. 3. Фото приборов и установок для определения модуля упругости с использованием оптической измерительной системы LaVision StrainMaster на испытательной машине Instron 8801

Fig. 3. Photo of the experimental set for Young's modulus determination using the Digital Image Correlation method on an Instron 8801 testing machine

нохромной ПЗС матрицы размером 2/3" с разрешением 2456×2058 пикселей, размером пикселей $3,45 \times 3,45$ мкм и разрядностью получаемых изображений 12 бит. Поле зрения при регистрации экспериментальных изображений для разных размеров образцов варьировалось в диапазоне от $3,5 \times 3,0$ до $17,5 \times 14,0$ мм². Для получения качественных контрастных изображений использовали дополнительный внешний источник освещения (LS).

Перед испытанием образца растяжением на боковую поверхность его рабочей части наносили случайный спекл-рисунок белой и черной красками для повышения контрастности изображения

при использовании метода корреляции цифровых изображений. Затем образец закрепляли в захватах машины, после чего устанавливали осветитель и аппаратуру для видеосъемки и измерения деформаций. На рис. 3 показано фото эксперимента с использованием оптического метода.

В процессе растяжения образца вели периодическую видеосъемку поверхности с частотой 2 кадра/с при разрешении 2400×2000 пикселей. Последовательный автоматизированный анализ полученной серии изображений с помощью программного обеспечения позволяет восстановить поле смещений точек спекл-рисунка на рабочей части образца в процессе растяжения, по величине которых можно рассчитать тензор деформации $\varepsilon_{\text{опт}}$ в любой точке в любой момент времени [8]:

$$\varepsilon_{\text{опт},j} = \frac{dV_i}{dr_j}, \quad (3)$$

где $i, j = 1, 2, 3$ — порядковые номера элементов тензора, соответствующие осям x, y, z ; r_j — компоненты пространственного вектора по осям; V_i — компоненты рассчитанного при обработке смещения по осям.

Отслеживая кинетику изменения поля деформаций во времени, можно с учетом машинных данных по приложенному усилию построить упругий участок диаграммы растяжения и оценить значение модуля нормальной упругости в любом временном интервале на любой стадии испытания:

$$E_M = \sigma / \varepsilon_{\text{опт}}. \quad (4)$$

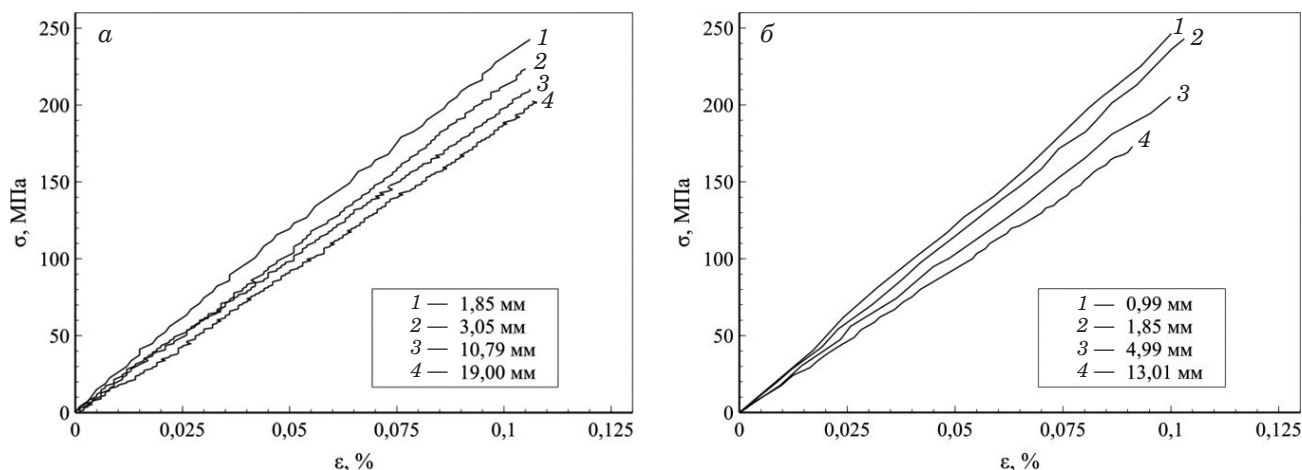


Рис. 4. Упругие участки диаграмм растяжения $\sigma - \varepsilon$, полученные с использованием навесного экстензометра (а) и методом корреляции цифровых изображений (б), для образцов с разными диаметрами d_0 рабочей части; материал — сталь 45

Fig. 4. Elastic sections of tension diagrams $\sigma - \varepsilon$ obtained using a mounted extensometer (a) and digital image correlation method (b), for samples with different diameters of the working part d_0 ; material — steel 45

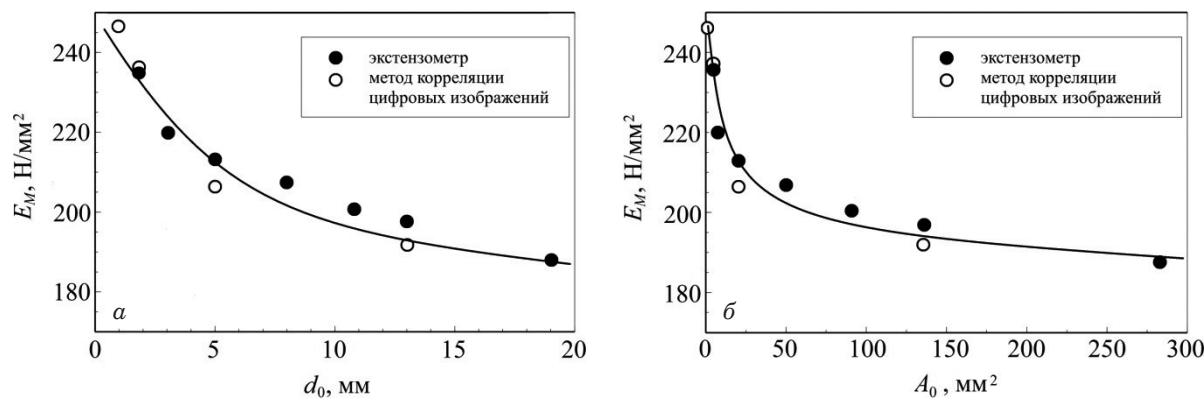


Рис. 5. Зависимости модуля упругости E_m от исходного диаметра образца d_0 (а) и от поперечного сечения образца A_0 (б); материал — сталь 45

Fig. 5. Dependence of Young's modulus E_m on the initial specimen diameter d_0 (a) and the specimen cross-section A_0 (b); material — steel 45

В качестве значения модуля нормальной упругости, определенного методом корреляции цифровых изображений, принимали среднее арифметическое всех значений E_m , зарегистрированных на начальном участке растяжения до напряжения $\sigma \approx 200$ МПа.

Обсуждение результатов

На рис. 4, а показаны упругие участки диаграммы растяжения $\sigma - \epsilon$ для образцов диаметрами d_0 , равными: 10,79, 3,05 и 1,85 мм, определенные с использованием навесного экстензометра. Отчетливо видно расслоение прямолинейных упругих участков диаграмм растяжения для образцов с разными исходными диаметрами d_0 . Причем чем меньше диаметр образца, тем больше угол наклона прямой, а следовательно, — и модуль нормальной упругости. Аналогичные результаты получены и с помощью измерений, выполненных методом корреляции цифровых

изображений (рис. 4, б). В таблице представлены результаты определения модуля нормальной упругости E_m для образцов, испытанных с использованием обоих методов измерений.

Видно, что значения E_m , определенные с использованием экстензометра и метода корреляции цифровых изображений, достаточно близки для одних и тех же диаметров образца. Более наглядное представление об изменении E_m при разных d_0 можно получить из рис. 5. Поскольку d_0 однозначно связан с площадью поперечного сечения A_0 цилиндрического образца ($A_0 = \pi d_0^2 / 4$), зависимости E_m от A_0 и E_m от d_0 сходны (см. рис. 5). Однако форма поперечного сечения образцов может различаться, поэтому целесообразно выявлять влияние масштабного фактора сопоставлением E_m с A_0 . Тогда можно получить более общую связь E_m с A_0 , в том числе и для образцов с другой формой поперечного сечения, например прямоугольной.

Результаты определения модуля нормальной упругости E_m стали 45, полученные растяжением образцов с использованием навесного экстензометра и метода корреляции цифровых изображений (средние значения)

The results of determining Young's modulus E_m of steel 45 by tension tests with extensometer and the digital image correlation method (average values)

d_0 , мм	A_0 , мм ²	E_m			
		Использование экстензометра		Метод корреляции цифровых изображений	
		Н/мм ²	кг/мм ²	Н/мм ²	кг/мм ²
19,00	283,4	187 528	19 116	—	—
13,01	132,9	197 229	20 105	191 768	19 555
10,79	91,4	200 217	20 409	—	—
8,00	50,2	209 578	21 364	—	—
4,99	19,6	212 897	21 702	206 187	21 025
3,05	7,3	219 556	22 381	—	—
1,85	2,7	235 463	24 001	235 803	24 045
0,99	0,8	—	—	246 320	25 118

Анализ результатов определения модуля нормальной упругости E_m (см. таблицу) позволяет сделать следующие выводы. С уменьшением исходного диаметра образца d_0 значения модуля нормальной упругости E_m увеличиваются. Однако если при уменьшении d_0 от 19 и до 5 мм увеличение E_m сравнительно небольшое (примерно 10 %), то при меньших d_0 оно происходит более интенсивно. Для образца с $d_0 = 1,85$ мм это увеличение составляет уже около 20 %, а для образца с $d_0 = 0,99$ мм — около 25 %. Можно полагать, что при $d_0 \ll 1$ мм будет происходить еще более интенсивное увеличение E_m .

По мнению авторов данной работы, основная причина увеличения E_m с уменьшением d_0 состоит во влиянии масштабного фактора. Следует отметить, что масштабный фактор оказывает примерно такое же влияние и на другие механические характеристики материалов, определенные на образцах разных диаметров. Так, например, в исследованиях А. А. Гриффитса [9], а также А. П. Александрова и С. Н. Журкова [10] было установлено значительное повышение сопротивления отрыву стеклянных нитей с уменьшением их диаметра. А в работах [11, 12] отмечено повышение истинного сопротивления отрыву и истинного сопротивления разрыву стальных образцов с уменьшением их диаметров. Согласно [11], истинное сопротивление разрыву образца из стали 30ХНЗ диаметром 1,5 мм возросло примерно на 30 % по сравнению со значением этой характеристики для образца диаметром 15 мм. Примерно такое же повышение предела текучести и временного сопротивления установлено при уменьшении диаметра образца с 10 мм до 1,5 мм [8]. Известны масштабные зависимости твердости материалов [13–16]. При определении твердости вдавливанием пирамиды на микроуровне ее значения сильно увеличиваются по сравнению с макроуровнем. А при переходе на наноуровень индентирования твердость может возрасти на порядок величины и более [14]. Сильное влияние масштабного фактора проявляется и при циклических испытаниях образцов разного диаметра при амплитуде цикла менее предела упругости [17]. Таким образом, можно предположить, что масштабный фактор оказывает влияние и на модуль нормальной упругости.

Существуют различные подходы к объяснению причин влияния масштабного фактора на механические свойства материалов [10]. Среди этих подходов можно назвать статистический (большее количество дефектов разного происхождения в объеме крупного образца), структурно-механический (неоднородность структуры, свойств материалов, распределения напряжений и деформаций по сечению образца), энергетический (различие в запасе упругой энергии).

В монографии Б. Б. Чечулина [12] впервые был систематизирован большой объем экспериментальных данных по влиянию размеров образцов на механические свойства и рассмотрены теории масштабного эффекта механической прочности для вязкого и хрупкого разрушения материалов.

Некоторые положения вышеперечисленных подходов к объяснению влияния масштабного фактора можно применить и для модуля нормальной упругости. Вместе с тем в малых образцах (микрообразцах) количество исходных дефектов и несовершенств кристаллического строения металла на атомном уровне, включая дислокации, значительно меньше, что приводит к увеличению жесткости кристаллической решетки, а следовательно, к повышению модуля нормальной упругости.

Заключение

Выполнено определение модуля нормальной упругости образцов разного диаметра из стали 45 растяжением с использованием экстензографа и метода корреляции цифровых изображений для измерения деформаций. Показано, что значения модуля нормальной упругости, определенные с использованием экстензографа и метода корреляции цифровых изображений, достаточно близки. Это позволяет использовать метод корреляции цифровых изображений для нахождения модуля нормальной упругости на малых образцах, на которые невозможно надежно установить навесной экстензограф. Установлено снижение модуля нормальной упругости с увеличением диаметра образца. Например, при увеличении диаметра образца с 0,99 до 19 мм модуль нормальной упругости понижается примерно на 25 %. Получены графические зависимости модуля нормальной упругости от диаметра образца и площади его поперечного сечения. Основная причина повышения или уменьшения модуля нормальной упругости, определенного на образцах разного диаметра, состоит во влиянии масштабного фактора. Это влияние необходимо учитывать при расчетах на прочность деталей и конструкций различных размеров. Особенно это важно для крупногабаритных изделий.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Husain A., La P., Hongzheng Y., Jie S. Influence of temperature on mechanical properties of nanocrystalline 316L stainless steel investigated via molecular dynamics simulations / Materials. 2020. Vol. 13. N 12. P. 2803. DOI: 10.3390/ma13122803

2. **Wang W., Liu B., Kodur V.** Effect of temperature on strength and elastic modulus of high-strength steel / *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013. Vol. 25. N 2. P. 174 – 182. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000600
3. **Tromans D.** Elastic anisotropy of HCP metal crystals and polycrystals / *Int. J. Recent Res. Appl. Stud.* 2011. Vol. 6. N 4. P. 462 – 483.
4. **Gol'dshtein R. V., Mokryakov V. V., Chentsov A. V., et al.** Anisotropy of the effective elastic modulus of a steel plate with a lattice of circular holes / *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. P. 838 – 841. DOI: 10.1134/S0036029517100068
5. **Rozanski A., Rajczakowska M., Serwicki A.** The influence of microstructure geometry on the scale effect in mechanical behaviour of heterogeneous materials / *J. Composite Mater.* 2017. Vol. 24. N 4. P. 557 – 571. DOI: 10.1515/secm-2015-0007
6. **Petrova Y., Perez-Juste J., Zhang Z., et al.** Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods / *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 3957 – 3963. DOI: 10.1039/B607364F
7. **Vogl L. M., Schweizer P., Richter G., Spiecker E.** Effect of size and shape on the elastic modulus of metal nanowires / *MRS Advances*. 2021. Vol. 6. P. 665 – 673. DOI: 10.1557/s43580-021-00103 – 3
8. **Sutton M. A., Orteu J. J., Schreier H.** Image correlation for shape, motion and deformation measurements: basic concepts, theory and applications. — NY: Springer New York, 2009. — 322 p.
9. **Griffith A. A.** The phenomena of rupture and flow in solids / *Proc. Roy. Soc. Lond.* 1921. Vol. 221. P. 163. DOI: 10.1098/rsta.1921.0006
10. **Александров А. П., Журков С. Н.** Явление хрупкого разрыва. — М.: Гос. техн.-теоретич. изд-во, 1933. — 52 с.
11. **Шевандин Е. М., Маневич Ш. С.** Эффект масштаба при хрупком разрушении стали / *Журнал технической физики*. 1946. Т. XVI. С. 1223 – 1234.
12. **Чечулин Б. Б.** Масштабный фактор и статистическая природа прочности твердых тел. — М.: Металлургиздат, 1963. — 120 с.
13. **Матюнин В. М.** Индентирование в диагностике механических свойств материалов. — М.: Издательский дом МЭИ, 2015. — 288 с.
14. **Atkinson M. J.** Phenomenology of the size effect in hardness tests with a blunt pyramidal indenter / *J. Mater. Sci.* 1998. N 33. P. 2937 – 2947.
15. **Федосов С. А., Пешек Л.** Определение механических свойств материалов микроиндентированием. — М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2004. — 98 с.
16. **Головин Ю. И.** Наноиндентирование и его возможности. — М.: Машиностроение, 2009. — 312 с.
17. **Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Казанцев А. Г. и др.** Статическая, динамическая и циклическая прочность металла шпильки крупных гидроагрегатов / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 9. С. 59 – 66.
- steel investigated via molecular dynamics simulations / *Materials*. 2020. Vol. 13. N 12. P. 2803. DOI: 10.3390/ma13122803
2. **Wang W., Liu B., Kodur V.** Effect of temperature on strength and elastic modulus of high-strength steel / *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2013. Vol. 25. N 2. P. 174 – 182. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000600
3. **Tromans D.** Elastic anisotropy of HCP metal crystals and polycrystals / *Int. J. Recent Res. Appl. Stud.* 2011. Vol. 6. N 4. P. 462 – 483.
4. **Gol'dshtein R. V., Mokryakov V. V., Chentsov A. V., et al.** Anisotropy of the effective elastic modulus of a steel plate with a lattice of circular holes / *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. P. 838 – 841. DOI: 10.1134/S0036029517100068
5. **Rozanski A., Rajczakowska M., Serwicki A.** The influence of microstructure geometry on the scale effect in mechanical behaviour of heterogeneous materials / *J. Composite Mater.* 2017. Vol. 24. N 4. P. 557 – 571. DOI: 10.1515/secm-2015-0007
6. **Petrova Y., Perez-Juste J., Zhang Z., et al.** Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods / *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 3957 – 3963. DOI: 10.1039/B607364F
7. **Vogl L. M., Schweizer P., Richter G., Spiecker E.** Effect of size and shape on the elastic modulus of metal nanowires / *MRS Advances*. 2021. Vol. 6. P. 665 – 673. DOI: 10.1557/s43580-021-00103 – 3
8. **Sutton M. A., Orteu J. J., Schreier H.** Image correlation for shape, motion and deformation measurements: basic concepts, theory and applications. — NY: Springer New York, 2009. — 322 p.
9. **Griffith A. A.** The phenomena of rupture and flow in solids / *Proc. Roy. Soc. Lond.* 1921. Vol. 221. P. 163. DOI: 10.1098/rsta.1921.0006
10. **Aleksandrov A. P., Zhurkov S. N.** Brittle fracture phenomenon. — Moscow: Gos. tekhn.-teor. izd., 1933. — 52 p. [in Russian].
11. **Shevandin E. M., Manevich Sh. S.** Scale effect in brittle fracture of steel / *Zh. Tekhn. Fiz.* 1946. Vol. XVI. P. 1223 – 1234 [in Russian].
12. **Chechulin B. B.** The scale factor and the statistical nature of the strength of solids. — Moscow: Metallurgizdat, 1963. — 120 p. [in Russian].
13. **Matyunin V. M.** Indentation in diagnostics of mechanical properties of materials. — Moscow: Izd. dom MЭИ. 2015. — 288 p. [in Russian].
14. **Atkinson M. J.** Phenomenology of the size effect in hardness tests with a blunt pyramidal indenter / *J. Mater. Sci.* 1998. N 33. P. 2937 – 2947.
15. **Fedosov S. A., Peshek L.** Determination of mechanical properties of materials by microindentation. — Moscow: MGU im. M. V. Lomonosova, 2004. — 98 p. [in Russian].
16. **Golovin Yu. I.** Nanoindentation and its possibilities. — Moscow: Mashinostroenie, 2009. — 312 p. [in Russian].
17. **Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Kazantsev A. G., et al.** Static, dynamic and cyclic strength of metal of large hydraulic unit studs / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 9. P. 59 – 66 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-62-66>

THE ELECTROPLASTIC EFFECT IN COARSE-GRAINED AND ULTRAFINE-GRAINED TITANIUM

© Vladimir V. Stolyarov

Mechanical Engineering Research Institute of RAS, 4, Maly Kharitonievsky per., Moscow, 101990, Russia;
e-mail: vlstol@mail.ru

Received January 17, 2023. Revised February 22, 2023. Accepted March 30, 2023.

One of the well-known features of the external action of the electric current in the process of plastic deformation is the electroplastic effect manifesting in a decrease in flow stresses and an increase in plasticity (deformability). Understanding the nature of the electroplastic effect provides targeted regulation and application of the effect to improve the efficiency of metal working processes or to change the structure and properties of materials. The deformation behavior of commercially pure titanium under the impact of an electric current of critical density from 12 to 400 A/mm² is considered. The electroplastic effect in coarse-grained ($d = 50 \mu\text{m}$) and ultrafine-grained ($d = 500 \text{ nm}$) VT1-0 titanium has been studied under a combination of tensile deformation and applied current of various modes and regimes, including the single-pulse, multipulse and direct current modes. It is shown that a decrease in the grain size contributes not only to an increase in the strength characteristics, but also to a decrease in the electroplastic effect, the mechanism of which is closely related to the density of mobile dislocations. It has been shown that the manifestation of the electroplastic effect in titanium is controlled by the grain size, and a decrease in the grain size leads to its electroplastic degradation and finally to the complete disappearance in the amorphous state due to a decrease in the density of free dislocations.

Keywords: titanium; grain size; tension; stress; strain; electroplastic effect; current; single pulses; multipulse current; direct current.

Introduction

The electroplastic effect (EPE) that has been discovered more than fifty years ago manifests itself in a significant decrease in the flow stress of metallic materials during deformation in the presence of a high-density current [1, 2]. Therefore, the attention of researchers was initially drawn to a practical application of EPE, which has happened to be quite wide and can be found in published studies [3, 4]. They are mainly focused on metal forming (stamping, rolling, drawing, pressing), solid state welding and cutting brittle and hard deformed materials to reduce roughness. Moreover, the possibility of microstructure refinement in elongated materials has demonstrated a control of the functional properties of materials [5]. The limitation in the widespread use of EPE is associated with high critical current density required for a noticeable effect on deformability: for many industrial materials it should be $j_{cr} > 10^2 \text{ A/mm}^2$ [2]. That is why the effective cross-section of various semi-finished products such as wire, rods and sheets do not exceed 1–10 mm², which is associated with the requirement to create high-power current generators.

Another area of research has been the physical nature of EPE. In [6], calculations have shown that

the thermal effect, determined by the electrical and thermal conductivity of the sample, is the only cause of EPE. However, even in the first studies, it became clear that the usual thermal effect cannot fully explain the EPE, since the drop in stresses was noticeably larger than it could be due to the temperature dependence of the flow stresses. In the review [7], it was shown that the main contribution to the EPE is made by the electronic “wind,” which causes the mobility of dislocations and the thermal effect of the current. Other accompanying EPE electromagnetic (skin, pinch) and magnetostrictive effects are an order of magnitude smaller.

Recent articles trying to explain EPE by associating it with breathers [8] or with nonequilibrium processes in the electronic and phonon sub-systems when an electric current of high density flows through metal [9]. These processes lead to a deviation of the average energy of dislocation oscillations from that, which corresponds to the lattice temperature. As a result, the frequency of fluctuation overcomes obstacles by increase in dislocations [10]. A more general point of view is that all mechanisms can act simultaneously, the relative contribution of which varies depending on material,

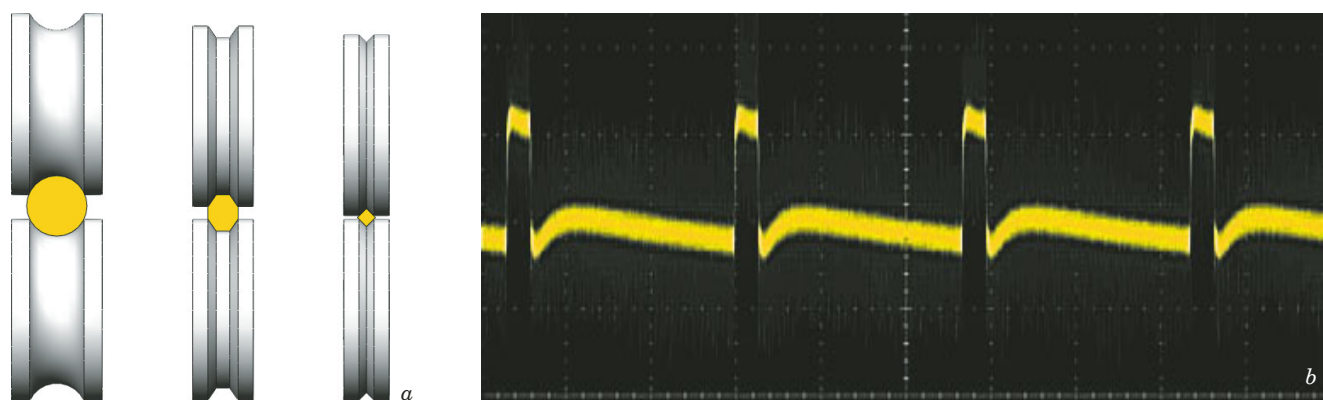


Fig. 1. Scheme of the rolling in calibers (*a*) and oscillogram of pulse current (*b*)

external conditions, size and shape of samples, etc. [11].

As for the materials under study, originally they used to be single crystals of pure metals, and then have changed to polycrystals (Zn, Cd, Sn, Pb, In, Ni, Fe, Nb, Ti, Al, Cu, W) and industrial structural alloys based on aluminum, copper and steel. Recently, nano- and amorphous materials [12], TRIP steel [13], functional materials with shape memory, have been also investigated, where the direction of stress reduction was found to be not only downwards, as found previously, but also upwards [14]. Titanium [2, 15 – 17, 19] and titanium-based alloys [5, 12, 14, 18] occupy a prominent place among the materials under study, as the main materials for aerospace sector and medical implants, especially in the nanostructured state. Note that most of the cited above studies of EPE were carried out on materials in a coarse-grained state with a grain size more than 1 – 10 μm with rare exceptions [20].

Taking into account the importance of the grain size effect on the mechanical properties and deformability of titanium, the purpose of this work is to compare the deformation behaviour of coarse-grained and ultrafine-grained titanium under different current modes.

Experimental materials and methods

A material for the study was technically pure titanium VT1-0, with impurity content shown in Table 1. The initial material form was a rod with a diameter of 10 mm.

The sample has been processed by multi-pass electroplastic rolling in calibers according to the scheme “circle – hexagon – rhomb” (Fig. 1*a*) and

has been shaped into the wire with a cross section of $1.55 \times 1.85 \text{ mm}^2$. Some details of electroplastic rolling can be found in [5]. The total deformation degree and the rolling speed were 90 % and 50 mm/sec, respectively. Rolling in calibers was carried out with the introduction of a multi-pulse current with duty factor of 10, a density of 100 A/mm^2 , a pulse duration of 10^{-4} sec and a frequency of 1000 Hz (Fig. 1*b*). The wire was investigated in two structure states formed by annealing at temperatures of 700 and 500°C for 30 min, respectively.

Tensile tests were performed on the horizontal testing machine IR-5047-50 at room temperature with the speed 1 mm/min and the following current modes/regimes (density j , frequency ν , and pulse duration τ): 1 — no current; 2 — single pulses $j = 400 \text{ A/mm}^2$, $\tau = 1 \text{ msec}$; 3 — multi-pulse current $j = 100 \text{ A/mm}^2$, $\tau = 0.1 \text{ msec}$, $\nu = 1000 \text{ Hz}$; 4 — direct current, $j = 12 \text{ A/mm}^2$. The sample gauge length for mechanical tests was 25 mm. During tension, the sample temperature was measured with a thermocouple fixed in the middle of the sample gauge length.

Schemes of pulsed current supply to the sample during electroplastic rolling in calibers and during the tensile tests are shown in Fig. 2. In both cases, a 7 kW pulse current generator was used, which made it possible to reproduce the current of different modes (single pulses, multipulse and direct current) and regimes ($j = 500 - 5000 \text{ A}$, $\tau = 30 - 1000 \mu\text{sec}$, frequency 1 – 1000 Hz). To prevent current leakage during the tensile test, the gripping parts were insulated with polystyrene.

Table 1. Chemical composition of titanium (wt.%)

Material	C	Fe	Si	O	N	H	Al
VT1-0	0.07	0.18	0.10	0.12	0.04	0.01	0.6

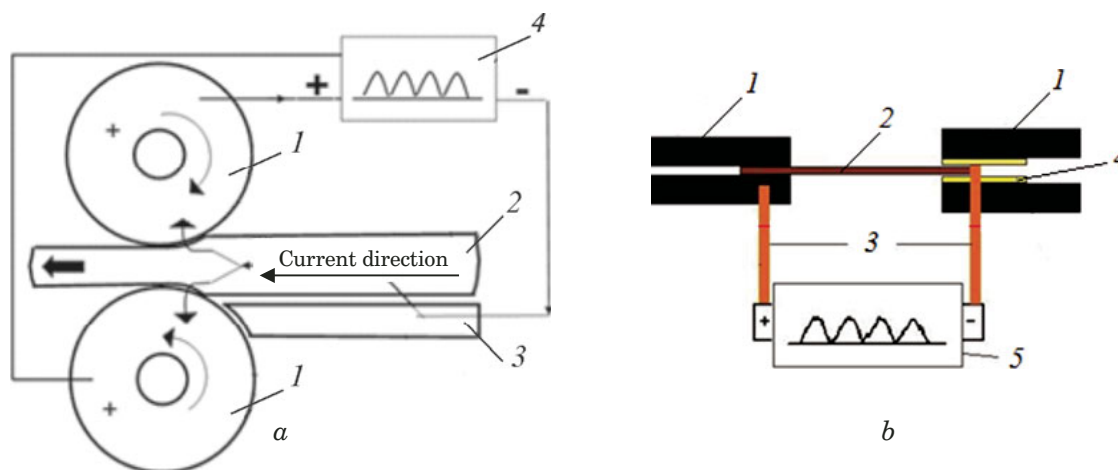


Fig. 2. Scheme of the current supply during electroplastic rolling (*a*) and tensile test (*b*): *a*, 1 — mills; 2 — wire; 3 — feed table; 4 — pulse current generator; *b*, 1 — grips; 2 — sample; 3 — bus line for supplying current; 4 — insulation; 5 — pulse current generator

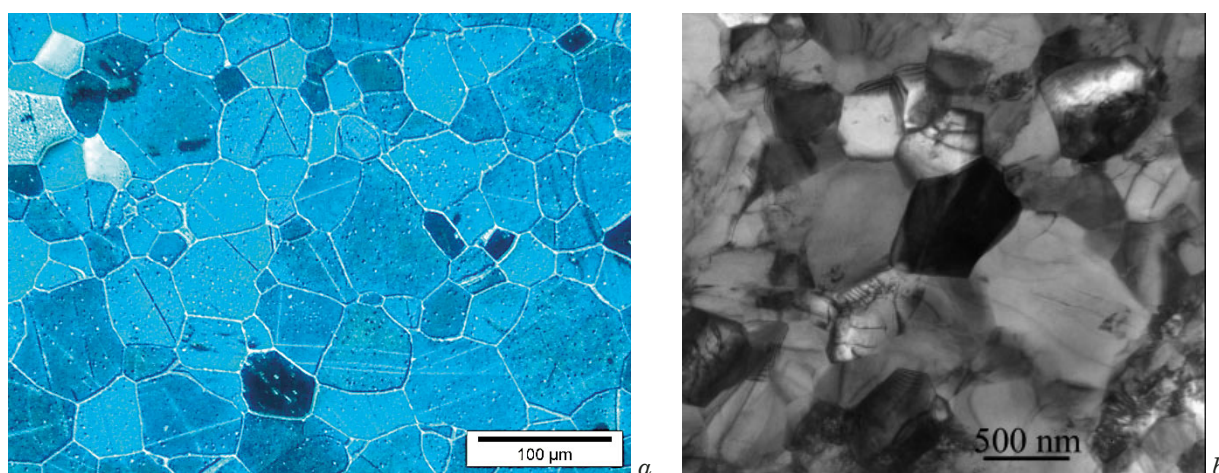


Fig. 3. Microstructure of coarse-grained titanium observed with optical microscopy (*a*) and ultrafine-grained titanium observed with TEM (*b*)

Experimental results and discussion

The microstructures of the samples annealed at 500 and 700°C are shown in Fig. 3. A large difference in grain size can be noted, which is two orders of magnitude.

Annealing at 700°C of heavily hard-worked titanium caused recrystallization, which partially has the features of collective recrystallization (Fig. 3*a*). The grain boundaries are rectilinear, and there is insignificant number of twins and particles of impurity elements inside the grains, mainly oxides and aluminides. The average grain size is 50 μm. The structure of titanium can be classified as coarse-grained one. Annealing of hard-worked titanium at 500°C led to the formation of incompletely recrystallized fragmented structure with an average sub-grain size of 500 nm and a fairly high density of dislocations inside the grains (Fig. 3*b*).

The structure of titanium can be described as ultrafine-grained one.

Figure 4 shows the stress-strain curves under different tensile test conditions of titanium in the coarse-grained (Fig. 4*a*) and ultrafine-grained (Fig. 4*b*) states.

First of all, it is seen that the flow stresses for ultrafine-grained titanium for all current modes are higher than for the coarse-grained titanium. Under tension without current, a reduction in grain size by two orders of magnitude led to more than double increase in strength and more than four times decrease in ductility (Table 2), which is directly related to the well-known effect of grain size (Hall – Petch effect).

The current introduction of any mode, except for single pulses, leads to a decrease in the flow stresses and relative elongation to failure. If the decrease in plasticity is associated with strong neck formation of titanium and, accordingly, with a mul-

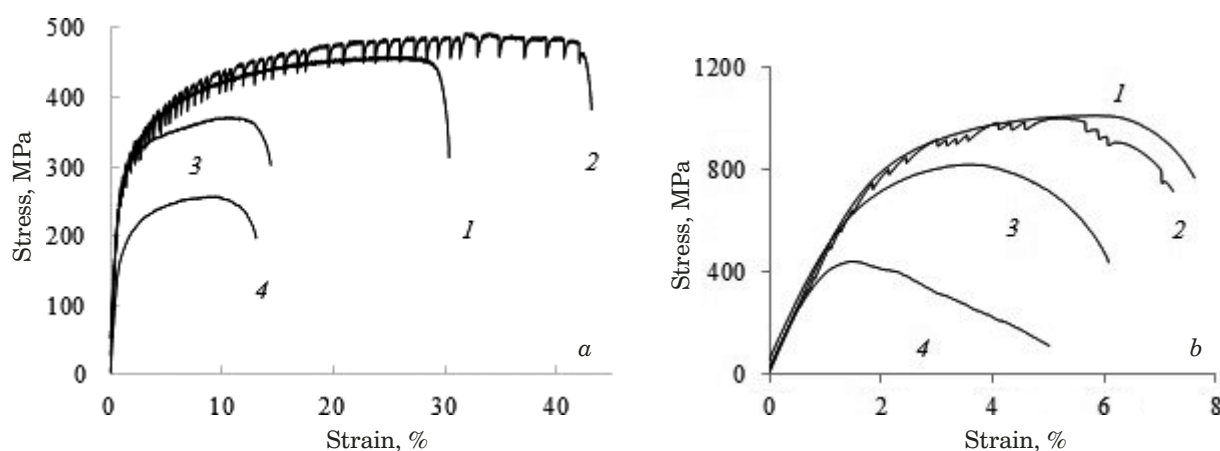


Fig. 4. Stress-strain curves of coarse-grained (a) and ultrafine-grained (b) titanium under different current modes: 1 — without current; 2 — single pulses; 3 — multipulses; 4 — direct current

tiple increase in the actual current density, then the decrease in the flow stress is due to the total action of thermal and electroplastic effects. In this case, the contribution of the thermal effect in comparison with the electroplastic effect should be noticeably less, since the temperature of the sample did not rise above 130 – 215°C. Another feature of the multipulse and direct current effect is a sharp decrease in the uniform deformation of titanium and an increase in deformation localization, which is especially manifested in ultrafine-grained titanium.

In contrast to multi-pulse and direct current, the mode of single pulses in coarse-grained titanium promotes strengthening and a noticeable increase in plasticity (curve 2, Fig. 4a). It can be assumed that the physical nature of such hardening is low-cycle deformation. Note that strengthening, as the effect of exposure to the current, is an anomalous phenomenon for pure metals, since in almost all known articles, the authors record only a decrease in flow stresses, i.e., softening. It is likely that in this work the anomalous strengthening effect became possible due to such a regime of titanium recrystallization, in which a very large grain size was formed. This fact is consistent with the

strengthening in a single crystal of aluminum, reported by the authors of the work [21].

In ultrafine-grained titanium this effect is not observed, probably due to high flow stresses. A similar phenomenon has already been noted for the Ti-7Al alloy [22], where the authors associate hardening with a change in the dislocation mechanism of deformation: from sliding to climb of dislocations under the action of a current. The effect of the current depends on the mode: it is stronger with higher energy of the injected current, which increases with the transition from single current pulses to multi-pulse and direct current.

Another feature of the stress-strain curves under the action of single current pulses is the appearance of stress jumps downwards, the amplitude of which decreases from 50 MPa for coarse-grained titanium to 25 MPa and less for ultrafine-grained titanium. Since there is practically no thermal effect for this current mode (Table 1), it can be argued that the electroplastic effect really exists and it decreases with decreasing grain size.

Interestingly, stress jumps were observed not only in the plastic deformation zone, where they are appearing due to the interaction of moving dislocations with conductive electrons. Similar jumps,

Table 2. Mechanical properties under tension for coarse-grained and ultrafine-grained Ti

Structure state	Current mode	Drop amplitude, MPa	Current duration, sec	Heat effect, °C	UTS, MPa	El, %
Course-grained	Without current	—	—	RT	450	33.0
	Single pulses	25 – 50	<0.1	30	480	40.0
	Multipulse current	—	270	130	370	13.7
	Direct current	—	234	130	255	12.7
Ultrafine-grained	Without current	—	—	RT	1010	7.0
	Single pulses	5 – 20	<0.1	30	995	6.0
	Multipulse current	—	102	160	815	5.0
	Direct current	—	96	160 – 215	435	4.5

but poorly recorded due to much smaller amplitude (about 5 MPa), are also present in the elastic part of the stress-strain curves. Since there are no free dislocations during elastic deformation, it can be assumed that the cause of the appearance of stress jumps is the thermal effect and, as a consequence, the expansion and dilatation of the sample.

Finally, we note the asymmetric shape of shocks, the form of which indicates different mechanisms of softening and hardening in the jump itself. An almost instantaneous stress drop is caused by an ultrafast current pulse, and the subsequent stress rise is due to the relatively slow cooling of the sample.

CONCLUSION

1. It is shown that cold rolling in calibers of commercially pure titanium, accompanied by a pulsed current, makes it possible to achieve a maximum degree of 90 % without destruction, and subsequent annealing in the range of 500 – 700°C is capable of forming structure states in a wide range of grain sizes from 0.5 to 50 µm with strength from 450 to 1010 MPa.

2. Changing the current mode introduced during tension from single pulses to multipulse and direct current increases the contribution of the thermal effect to the decrease in flow stresses in comparison with the non-thermal electroplastic effect.

3. The manifestation of the electroplastic effect in titanium is controlled by the grain size, a decrease in which leads to its degradation and, as was shown earlier to complete disappearance in the amorphous state due to a decrease in free dislocations density.

Acknowledgments

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, the contract 075-15-2021-709, unique identifier of the project RF-2296.61321X0037 (equipment maintenance).

The author declares no conflict of interest.

REFERENCES

1. **Troitskii O. A.** Electromechanical effect in metals / *Letter to JETP*. 1969. Vol. 10. N 1. P. 18 – 22.
2. **Conrad H.** Electroplasticity in Metals and Ceramics / *Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. A 287. P. 276 – 287. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00786-3
3. **Adams D., Jeswie J.** Single-point incremental forming of 6061-T6 using electrically assisted forming method / *Proc. Inst. Mech. Eng. Part B. J. Eng. Manufact.* 2014. P. 1 – 8. DOI: 10.1177/0954405413501670
4. **Egea A. J. S., Rojas H. A. G., Montana C. A. M., Echeverri V. K.** Effect of electroplastic cutting on the manufacturing process and surface properties / *J. Mater. Proc. Tech.* 2015.222. P. 327 – 334. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.03.018
5. **Potapova A. A., Stolyarov V. V.** Deformability and shape memory properties in Ti₅₀Ni₅₀ rolled with electric current / *Mater. Sci. Forum.* 2013. Vol. 738 – 739. P. 383 – 387. DOI: 10.1016/j.msea.2013.05.003
6. **Bilyka S. R., Ramesh K. T., Wright T. W.** Finite deformations of metal cylinders subjected to electromagnetic fields and mechanical forces / *J. Mech. Phys. Solids.* 2005. Vol. 53. P. 525 – 544. DOI: 10.1016/j.jmps.2004.10.002
7. **Sprecher A. F., Mannant S. L., Conrad H.** On the mechanisms for the electroplastic effect in metals / *Acta Metall.* 1986. Vol. 34. N 7. P. 1145 – 1162.
8. **Dubinko V. I., Dovbnya A. N., Kushnir V. F., Khodak I. V., et. al.** Plastification FCC metals during of electron radiation / *Phys. Solid State.* Vol. 54. N 12. P. 2314 – 2320.
9. **Dubinko V. I., Klepikov V. F.** Kinetic mechanism of metals electroplasticity / *Izv. RAN. Fiz.* 2008. Vol. 72. P. 1257 – 1258 [in Russian].
10. **Kim M. J., Yoon S., Park S., Jeong H. J., et al.** Elucidating the origin of electroplasticity in metallic materials / *Appl. Mater. Today.* 2020. Vol. 21.100874. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100874
11. **Lahiri A., Shanthraj P., Roters F.** Understanding the mechanisms of electroplasticity from a crystal plasticity perspective / *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 27. 085006. DOI: 10.1088/1361-651X/ab43fc
12. **Stolyarov V. V.** Electroplastic effect in nanocrystal and amorphous alloys / *Inorg. Mater.* 2016. Vol. 52. N 15. P. 1541 – 1544.
13. **Stolyarov V. V., Klyatskina E. A., Terentyev V. F.** Suppression of TRIP effect in metastable steel by electrical current / *Letts. Mater.* 2016. Vol. 6. N 4. P. 355 – 359. DOI: 10.1134/S0020168516150152
14. **Stolyarov V. V.** Electroplastic effect in nanostructured titanium alloys / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012. Vol. 31. P. 163 – 166.
15. **Okazaki K., Kagawa M., Conrad H.** A study of the electroplastic effect in metals / *Scr. Metal.* 1978. Vol. 12. P. 1063 – 1068.
16. **Okazaki K., Kagawa M., Conrad H.** Additional results on the electroplastic effect in metals / *Scr. Metal.* 1979. Vol. 13. P. 277 – 280.
17. **Okazaki K., Kagawa M., Conrad H.** An Evaluation of the contributions of skin, pinch and heating effects to the electroplastic effect in titanium / *Mater. Sci. Eng.* 1980. Vol. 45. P. 109 – 116.
18. **Salandro W. A., Bunget C., Mears L.** Thermo-mechanical investigations of the electroplastic effect / *Proc. ASME.* 2011. Corvallis, Oregon, USA, P. 1 – 10. DOI: 10.1115/MSEC2011-50250
19. **Magargee J., Morestin F., Cao J.** Characterization of flow stress for commercially pure titanium subjected to electrically assisted deformation / *J. Eng. Mater. Technology.* 2013. Vol. 135. P. 1 – 10. DOI: 10.1115/MSEC2013-1069
20. **Stolyarov V. V.** Role of external impacts in nanostructured titanium alloys / *Byull. RAN. Fizika.* 2012. Vol. 76. P. 96 – 101 [in Russian]. DOI: 10.3103/S1062873812010273
21. **Pakhomov M. A., Stolyarov V. V.** Specific features of electroplastic effect in mono- and polycrystalline aluminum / *Metal Sci. Heat Treat.* 2021. Vol. 63. N 5 – 6. P. 236 – 242. DOI: 10.1007/sec11041-021-00677-7
22. **Zhao S., Zhang R., Chong Y., Li X.** Defect reconfiguration in a Ti – Al alloy via electroplasticity / *Nature Mater.* 2021. Vol. 20. P. 468 – 472. DOI: 10.1038/sec41563-020-00817-z

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-67-75>

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ОЦЕНКИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

© Алексей Викторович Ерпалов^{1*}, Кирилл Антонович Хорошевский¹, Ирина Викторовна Гадолина²

¹ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Россия, 454080, Челябинск, просп. Ленина, д. 76; *e-mail: erpalovav@susu.ru

² Институт машиноведения им. А. А. Благонравова Российской академии наук, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4.

*Статья поступила 20 декабря 2022 г. Поступила после доработки 15 марта 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Глобальная цифровизация производства открывает новые возможности для предиктивной диагностики технического состояния изделий машиностроения. В работе рассмотрены вопросы, связанные с оценкой технического состояния конструкций агрегатов машиностроения, прежде всего, с определением их остаточного ресурса. В настоящее время выделен класс виртуальных моделей — цифровые двойники остаточного ресурса конструкции, которые, помимо мониторинга и прогнозирования долговечности конструкций, могут обладать обратной связью и контролировать ресурс, моделируя технологический процесс производства и в конечном счете адаптивно оптимизируя реальный технологический процесс с учетом заданной вероятности наступления предельного состояния конструкции. Рассмотрены проблемы существующих методов оценки долговечности во временной и частотных областях, выявлены их сильные и слабые стороны с точки зрения применения в качестве основы алгоритмического обеспечения цифровых двойников остаточного ресурса конструкций. Отмечено возможное разнообразие получения исходных данных для оценки долговечности, а именно — кривых усталости материалов (при разных типах и схемах нагружения). Помимо схемы нагружения, на вид кривой усталости влияет процесс нагружения — регулярный, случайный или смешанный. При реальной эксплуатации изделий чаще всего преобладает нестационарное случайное нагружение (процессы с изменяющимися характеристиками, ударными импульсами), при котором методы оценки долговечности слабо изучены и в основном заключаются в упрощении нестационарного процесса. В работе особое внимание уделено нестационарным процессам нагружения, поскольку создание цифровых двойников подразумевает непрерывный анализ долговечности конструкции для реальных эксплуатационных нагрузок. Рассмотрены и другие проблемы, с которыми могут столкнуться исследователи при разработке цифровых двойников конструкций.

Ключевые слова: цифровые двойники; предиктивная диагностика; долговечность; остаточный ресурс; нестационарное нагружение; многоцикловая усталость

ACTUAL PROBLEMS OF CREATING DIGITAL TWINS OF MACHINE ENGINEERING PRODUCTS IN TERMS OF DURABILITY ASSESSMENT

© Aleksey V. Erpalov,^{1*} Kirill A. Khoroshevskii,¹ Irina V. Gadolina²

¹ South Ural State University (national research university), 76, prosp. Lenina, Chelyabinsk, 454080, Russia; *e-mail: erpalovav@susu.ru

² Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonyevsky per., Moscow, 101990, Russia.

Received December 20, 2022. Revised March 15, 2023. Accepted March 30, 2023.

The global digitalization of production opens new opportunities for predictive diagnostics of the technical condition of mechanical engineering products. The issues attributed to assessing their technical condition, primarily to the determination of the residual life of mechanical engineering products, are considered. Currently, a class of virtual models, digital twins of the residual life is distinguished. Apart from the functions of monitoring and predicting the stability of structures, they can possess a feedback and control the durability by simulating and optimizing the real technological process, taking into account the possibility of achieving the limit state of the structure. The problems of existing methods of assessing the durability

in time and frequency domains are considered in detail from the viewpoint of using the residual resource of structures as the basis of an algorithmic support of digital twins. We also marked the possible variety of obtaining initial data for assessing the durability, namely fatigue diagrams of materials for different types and schemes of loading. The fatigue diagram is greatly affected by the loading process (regular, random or mixed), while in the actual work the non-stationary random loading prevails. The methods used for assessing the durability of non-stationary loading are poorly studied and often resolve into simplification of a non-stationary process. The study is focused on non-stationary loading processes, since the creation of digital twins implies a continuous analysis of the durability of the structure for real operational loads. Other problems that can arise when developing digital twins of structures are also considered and discussed.

Keywords: digital twins; predictive diagnostics; durability; residual life; non-stationary loading; high-cycle fatigue.

Введение

С развитием средств диагностики технического состояния изделий и глобальной цифровизации производства в рамках четвертой промышленной революции (Индустрия 4.0) одной из современных мировых тенденций является создание цифровых двойников изделий машиностроения. Под цифровым двойником, в первую очередь, понимается виртуальная модель изделия, синхронизированная с реальным объектом посредством измерительных устройств и позволяющая отражать текущее техническое состояние изделия, а также прогнозировать его на некотором временном отрезке с заданной вероятностью. Машиностроительные конструкции в процессе эксплуатации подвержены знакопеременным случайным воздействиям разной интенсивности, которые в конечном итоге приводят к их усталостному разрушению. При наличии необходимых датчиков и разработанной достоверной математической модели накопления повреждений в конструкции можно отслеживать ее остаточный ресурс, а также прогнозировать долговечность с заданной вероятностью, моделируя поведение воздействующего нагружения (или моделируя технологический процесс производства). Реализация обратной связи с физическим изделием позволяет управлять его усталостной прочностью. Таким образом, цифровые двойники машиностроительных конструкций предназначены для мониторинга и прогнозирования остаточной долговечности.

Важно отметить, что цифровой двойник долговечности может формироваться для отдельной детали, узла или изделия в целом, но при переходе от конкретных деталей к общей конструкции возрастает число факторов, которые невозможно учесть, а следовательно, увеличивается погрешность предиктивной модели. Кроме того, в настоящее время отсутствуют общие регламентированные подходы к созданию цифровых двойников. Так, ГОСТ Р 57700.37–2021 «Компьютерные модели и моделирование. Цифровые двойники изделий. Общие положения» включает только общие понятия и требования к разработке

виртуальных моделей. Однако за последние годы число публикаций, связанных с созданием цифровых двойников для прогнозирования остаточной долговечности конструкции, возросло.

В зарубежной литературе исследователи затрагивают комплексные вопросы алгоритмов прогноза долговечности, например, предлагают подход [1], основанный на использовании цифрового двойника, для прогнозирования усталостной долговечности конструкции. При этом используют виртуальную модель, которая состоит из модели отслеживания трещин и модели динамической байесовской сети (метод машинного обучения). Другие публикации затрагивают частные вопросы, например, в работе [2] для создания цифровых двойников предложено использовать трехлинейную кривую усталости материала — с учетом малоциклового, многоциклового и гигациклового усталости. Важно отметить и работу [3] по учету влияния разноуровневого нагружения, характерного как для малоциклового, так и многоциклового усталости. Авторы работы [4] при создании цифровых двойников акцентируют внимание на необходимости установки тензодатчиков на конструкцию, что позволит улучшить корреляцию виртуальной модели с реальным объектом, предлагают методы реконструкции нагрузки на объект исследования исходя из показаний тензодатчиков. Авторы ряда работ — сторонники использования существующих данных без дополнительной установки датчиков. Такой подход не всегда применим в силу нечувствительности существующих датчиков к долговечности конструкции. Так, в работе [5] затронута тема цифровых двойников для мониторинга и прогнозирования усталостного повреждения конструкции морского судна. Авторы строят прогноз, комбинируя общедоступные эксплуатационные данные конкретного судна (его глобальное местоположение в сочетании с ретроспективными метеорологическими данными) и обрабатывая данные методами машинного обучения.

В отечественной литературе результаты комплексных научно-практических исследований по вопросам создания цифровых двойников публи-

куются в ограниченном объеме. Например, в работе [6] описаны общие подходы и концепции создания цифровых двойников для оценки ресурса вагонов без конкретных алгоритмов и методов. Большинство работ — тезисные [7, 8].

Данная работа посвящена рассмотрению актуальных проблем создания цифровых двойников изделий машиностроения с позиции вероятностной оценки долговечности при реальном эксплуатационном нагружении изделий.

Будем считать наступление предельного состояния конструкции по образованию трещины. Вопросы развития и роста трещины, т.е. живучести конструкции, не рассматриваем. Учитывая, что машиностроительные конструкции испытывают знакопеременное нагружение на достаточно длительном промежутке времени, и принимая допущение, что максимальные напряжения в конструкции не превышают предела текучести материала, исследовали механизм накопления повреждений при многоцикловой усталости. Вопросы малоцикловой усталости, как и вопросы гигацикловой усталости, в работе не рассматривали.

Краткая информация об оценке долговечности

Для разработки цифровых двойников остаточного ресурса рассмотрим особенности классической оценки долговечности. В настоящее время существует большое количество схем оценки долговечности конструкций. Представим такую схему исходя из особенностей экспериментального определения усталостных свойств материала (рис. 1).

В основе любого расчета на долговечность лежат усталостные свойства материала конструкции, которые получают для лабораторных гладких образцов при заданных законе и методе нагружения. Свойства материала представляют в виде кривой усталости. Предельный переход к реальной конструкции выполняют «наложением» ее конструкторско-технологических факторов на усталостные свойства гладких образцов. Учитывают концентраторы напряжений, шероховатость поверхности, масштабный фактор, методы технологического упрочнения детали, асимметрию нагружения (преднагружение весом конструкции, линейное ускорение) и др. При этом большинство факторов снижает способность конструкции к сопротивлению усталости, а учитывают их эмпирическими зависимостями и коэффициентами. В итоге рассчитывают число циклов нагружения конструкции и, применяя одну из гипотез накопления повреждений (обычно линейную гипотезу суммирования повреждений) совместно с кривой усталости материала, оценива-

ют долговечность конструкции. С точки зрения создания цифрового двойника остаточного ресурса изделий существует ряд серьезных проблем даже при рассмотрении только многоцикловой усталости материалов.

Общие проблемы оценки долговечности конструкций

Исходные данные по усталостным свойствам материала. Одной из проблем является получение исходных данных материала — кривой усталости, которую строят по результатам серии испытаний образцов в течение длительного промежутка времени на разных уровнях циклического знакопеременного нагружения до разрушения или образования определенной трещины. При этом кривая усталости носит вероятностный характер, причем чем ближе уровень напряжений к физическому пределу выносливости материала, тем больше разброс получаемых данных по долговечности образцов. В целях набора статистики кривую строят для большого числа образцов (на каждом уровне испытывают минимум 4 – 12 образцов, выбирают четыре и более уровней напряжений). В среднем кривую усталости материала с достаточным набором представительных данных получают в течение месяца. При этом прерывание испытаний (на отдельном уровне) не допускается по причине релаксации материала.

Как отмечено выше (см. рис. 1), кривую усталости материала можно построить для разных процессов и методов нагружения. Часто используют метод нагружения при растяжении-сжатии как самый простой в реализации и часто встречаемый в эксплуатации. Обычно проводят испытания на сервогидравлических машинах для циклического нагружения на растяжение-сжатие. Однако следует учитывать, что некоторые конструкции подвергаются нагружению в результате поперечного изгиба либо кручения, а чаще всего — сложному нагружению (многоосное напряженное состояние). Именно исследование сложного нагружения конструкций в последние годы получило широкое распространение [9 – 13].

При задании разных законов нагружения при испытаниях на выносливость можно получить кардинально отличающиеся кривые усталости материала. Выделяют следующие виды нагружений: гармоническое (наиболее простое в реализации); программное (набор разных гармонических нагружений); стационарное эргодическое гауссовое случайное; нестационарное случайное (см. рис. 1).

Несмотря на существующее разнообразие методов и законов нагружения, в справочной литературе проблематично найти полноценные кри-

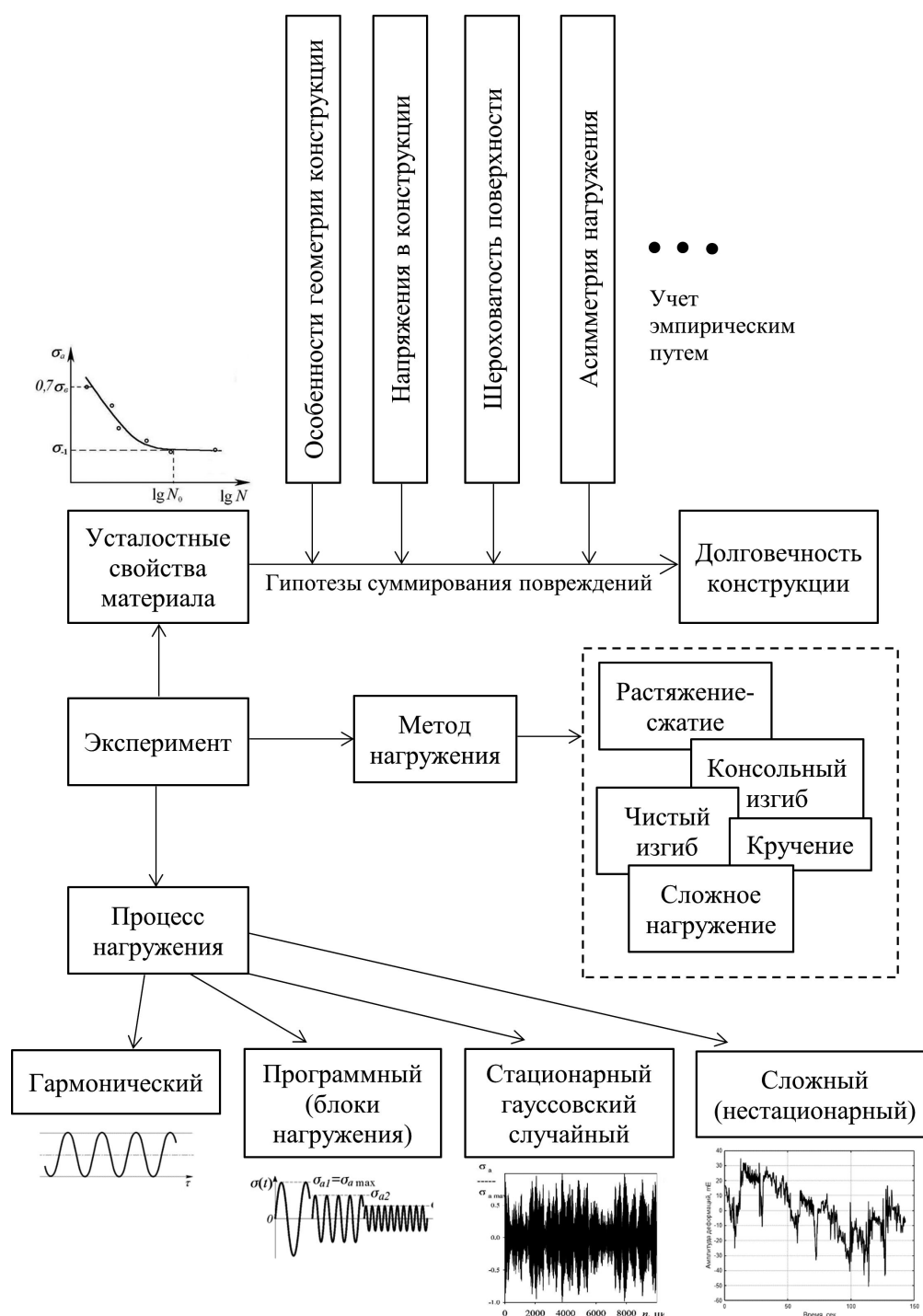


Рис. 1. Особенности расчета долговечности конструкций

Fig. 1. Features of the structure durability estimation

вые усталости многих материалов, используемых в машиностроении, даже для гармонического нагружения при растяжении-сжатии. В лучшем случае приведен предел выносливости материала. Поэтому в расчетах приходится использовать приближенные значения констант уравнений кривой усталости материала, что снижает точность прогноза долговечности, который и так

сильно подвержен вероятностной природе усталости материала.

Для создания цифровых двойников конструкций в целях оценки остаточной долговечности необходимо, в первую очередь, корректно определить усталостные свойства материала для реальных схемы и характера нагружения элементов исследуемого объекта.

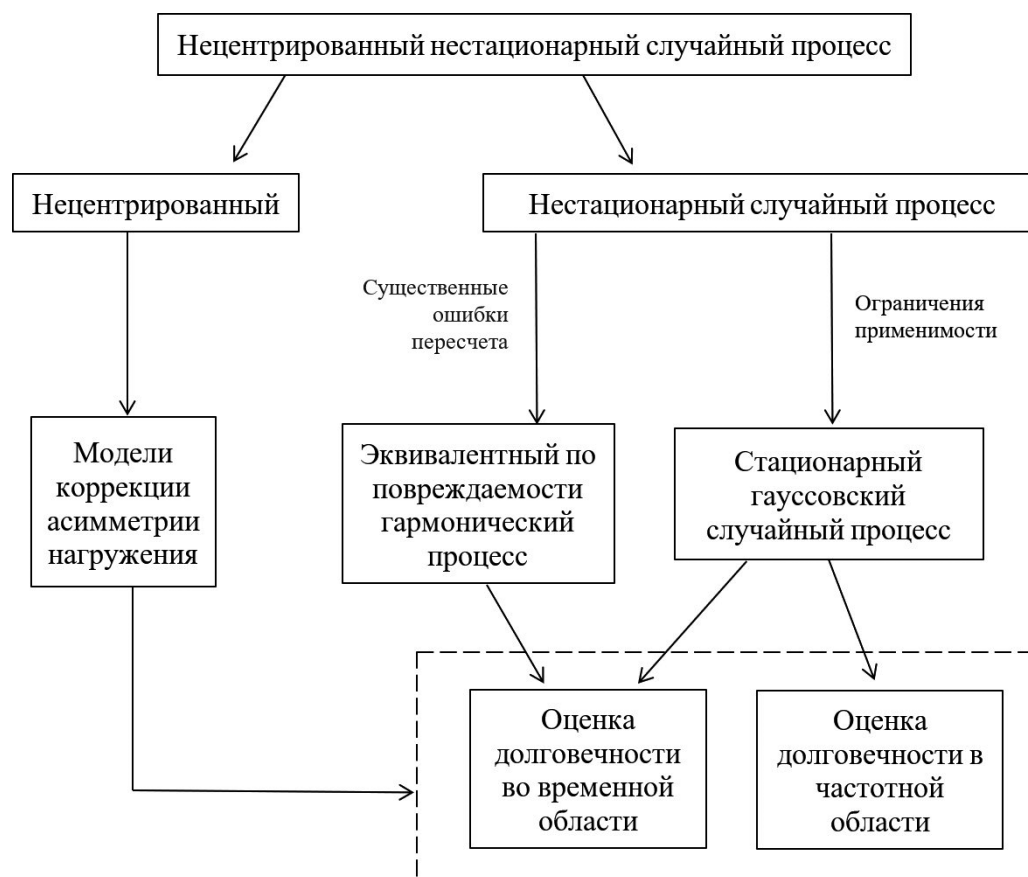


Рис. 2. Схема исследования случайных процессов с точки зрения долговечности

Fig. 2. Approaches to the study of random processes in terms of the durability

Учет реального эксплуатационного нагружения. В процессе эксплуатации изделия чаще всего подвергаются нестационарным случайным процессам нагружения, смещенным относительно нуля, т.е. нецентрированным. Под нестационарными понимаются процессы с изменяющимися во времени математическим ожиданием (трендом) и корреляционной функцией. Исследование таких процессов с точки зрения долговечности является перспективным направлением, которое активно развивается вслед за современными методами обработки сигналов. На протяжении всей истории развития методов оценки усталостной долговечности конструкций исследовали именно реальные нестационарные эксплуатационные процессы, однако отсутствие вычислительных мощностей и прогрессивных подходов к обработке сигналов не позволяло рассматривать такие процессы без их упрощений. На рис. 2 показана схема исследования случайных процессов с точки зрения долговечности.

На практике нецентрированные процессы, т.е. процессы с асимметрией, приводят к центрированным, корректируя асимметрию одним из методов при оценке долговечности конструкций [13 – 18] (см. рис. 2). Нестационарный случай-

ный процесс в самом простом варианте приводят к эквивалентному по повреждаемости гармоническому процессу нагружения, для которого в справочниках можно найти характеристики выносливости материала. Однако возникает ряд важных факторов, учесть которые не представляется возможным. Во-первых, сложно найти критерий, по которому будет оцениваться равная повреждаемость случайного и гармонического процессов. Во-вторых, не учитывается частотность процессов, скорость изменения амплитуд и продолжительность их воздействия. В-третьих, игнорируются свойства материалов к релаксации, особенно при длительной смене уровней напряжений.

Следующий этап в развитии оценки долговечности конструкций при случайном нагружении — исследования во временной и частотных областях (см. рис. 2).

Анализ процесса нагружения во временной области подразумевает схематизацию случайного процесса, которая заключается в выделении из него разных по уровню амплитуд и подсчете их частоты. Далее для оценки долговечности используют предельные характеристики сопротивления усталости материалов, полученные при

гармоническом нагружении. В связи с этим появилось большое количество методов схематизации случайных процессов — представление их в виде эквивалентного по повреждаемости набора гармонических процессов, часть из существующих методов описаны в ГОСТ 25.101–83. В настоящее время научное сообщество остановилось на использовании метода «падающего дождя» (rainflow-метод) как наиболее достоверного с точки зрения оценки долговечности. Метод падающего дождя основан на последовательном преобразовании экстремумов истории нагружения в набор закрытых петель гистерезиса напряжения (или деформации) и признании этих петель полноценными циклами. Однако у методов схематизации есть и недостатки: не учитывается частотный состав процесса и требуется знание всей реализации случайного процесса, что чаще всего не представляется возможным. С точки зрения создания цифровых двойников изделий машиностроения такой вариант может быть реализован при условии непрерывного мониторинга напряжений в опасном сечении и схематизации процесса в режиме реального времени.

С развитием математического аппарата исследователи перешли к анализу случайных процессов в частотной области. Основными инструментами здесь выступают статистические характеристики процесса (моменты) и метод разложения сигнала в ряд Фурье, из которых следует главное ограничение всех таких подходов — можно рассматривать только стационарный гауссовский процесс, обладающий свойством эргодичности. В реальных эксплуатационных условиях нагружение носит нестационарный характер и переходные процессы наряду со стационарными участками процесса нагружения могут вносить существенный вклад в развитие повреждений конструкции. Несмотря на это спектральные методы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими подходами: учитывают частотность процесса, что позволяет оценивать вибропрочность конструкций с учетом их динамических характеристик (собственные частоты и формы колебаний, коэффициенты демпфирования); не требуют знания всей случайной реализации нагружения, а представляют ее в виде «сжатых» статистических данных — осредненных спектральных характеристик процесса. Такие подходы часто применяют на стадии проектирования конструкции для анализа влияния того или иного процесса нагружения в вероятностной постановке. Их можно использовать и для непрерывного мониторинга остаточной долговечности объекта.

Создание цифровых двойников долговечности напрямую связано с анализом эксплуатационных нагрузок с датчиков в режиме реаль-

ного времени. В настоящее время существенной проблемой является отсутствие эффективных алгоритмов непрерывного анализа нестационарных сигналов с датчиков для последующей оценки долговечности.

Обработка реальных данных. Важнейшие составляющие цифровых двойников изделий машиностроения — сбор большого объема данных в процессе эксплуатации оборудования и их фильтрация в целях извлечения наиболее ценной информации с точки зрения ресурса и обработка в соответствии с алгоритмами математической модели. Исходя из этого, четко выделяют проблему, связанную с большим объемом данных, который необходимо собирать и хранить на протяжении длительного промежутка времени, параллельно накапливая статистику отказов оборудования. Например, один датчик, непрерывно собирая данные с частотой дискретизации 1024 Гц за год может собрать $32 \cdot 10^9$ точек, а обычно информацию получают не с одного, а с набора датчиков. Следующая проблема — обработка такого большого массива данных. При этом ценная информация может содержаться в весьма ограниченном объеме данных, в то время как собирают их полностью, включая все шумы и незначительные с точки зрения ресурса изменения в условиях работы оборудования. В настоящее время этой проблеме уделено отдельное внимание. Так, авторы работы [19] предлагают применять дискретизацию случайного процесса по методу пересечения уровней, что является обоснованным решением с точки зрения физики накопления повреждений и позволяет существенно оптимизировать процесс сбора информации. С другой стороны, существуют и нестандартные методы фильтрации данных нагружения — с применением методов декомпозиции случайных сигналов [20].

Таким образом, необходимы методы фильтрации и представления данных в сжатом формате. Самая главная проблема — создание алгоритмов математической модели, которые должны формироваться на основе как физических законов явления долговечности, так и статистических данных с датчиков, для прогноза остаточного ресурса в реальном времени при действии эксплуатационных нагрузок.

Структурная схема цифрового двойника для оценки долговечности

В общем виде структурная схема цифрового двойника для оценки долговечности может быть представлена в виде набора цифровых моделей. В качестве примера на рис. 3 приведена схема цифрового двойника рамы изгибо-растяжной ма-

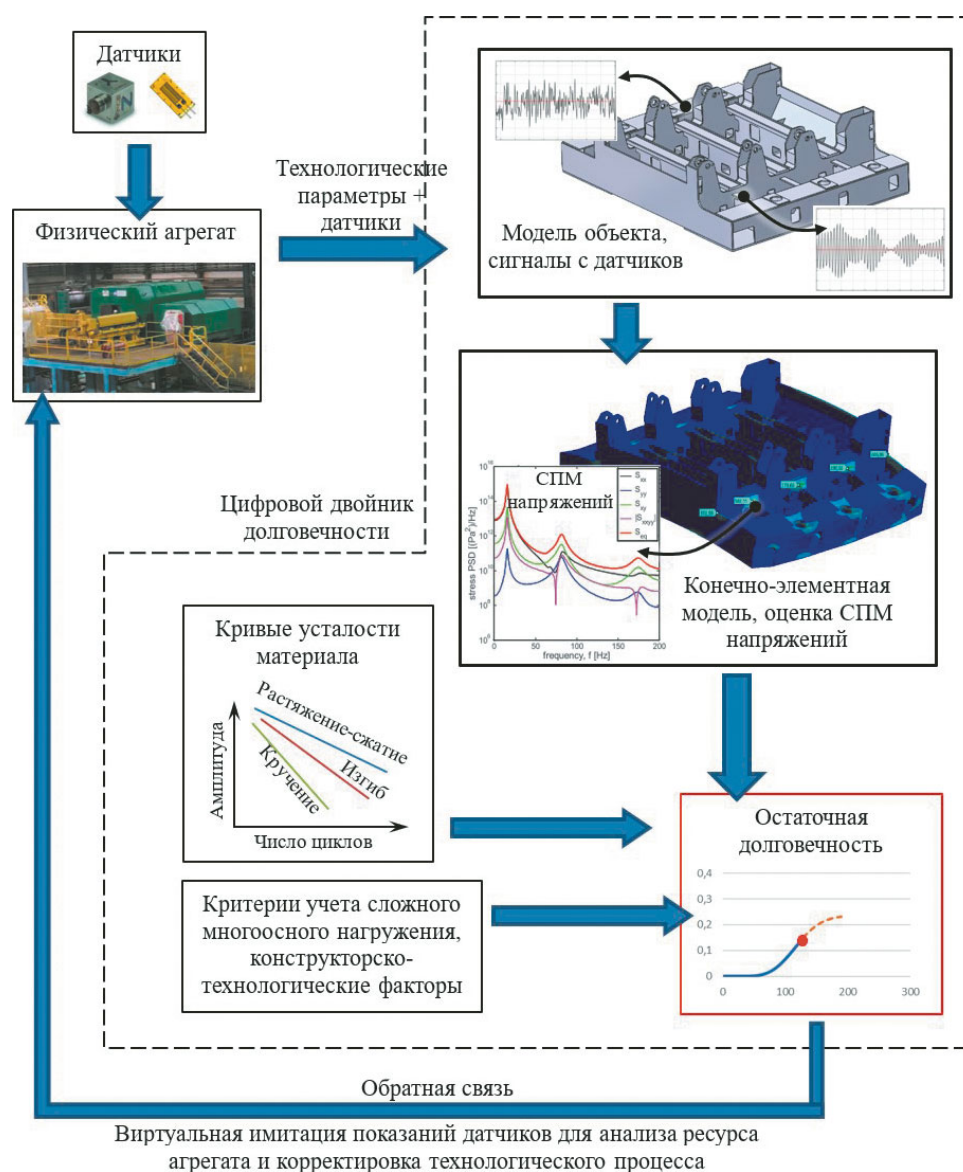


Рис. 3. Структурная схема цифрового двойника долговечности на примере рамы изгибо-растяжной машины металлургического производства (СПМ — спектральная плотность мощности)

Fig. 3. Structural diagram of the durability digital twin in the case study of the frame of a bending and stretching machine in metallurgical production (PSD — power spectrum density)

шины листопрокатного цеха металлургического производства.

Цифровую модель объекта представляют в виде набора технологических датчиков (датчиков АСУ ТП) и дополнительно установленных датчиков (акселерометров, тензодатчиков), которые непрерывно обрабатывают и обновляют конечно-элементную расчетную модель. В данном случае возможны два варианта оценки долговечности — временными или частотными методами. На рис. 3 представлена схема с применением частотных методов и оценкой спектральной плотности мощности (СПМ) напряжений. Учитывая кривые усталости материала, полученные для разных схем нагружения, принимая во внимание многоосное сложное нагружение, а также кон-

структорско-технологические факторы, оценивают текущую долговечность, которую в итоге сравнивают с проектной и в вероятностной постановке указывают остаточную долговечность объекта. При этом возможна обратная связь — оптимизация технологического процесса для контроля и увеличения ресурса объекта. Оптимизацию осуществляют путем виртуальной симуляции показаний датчиков и анализа поведения цифровой модели долговечности.

Выводы

Сформулированы проблемы создания цифровых двойников долговечности изделий машиностроения. Перечислим основные их них:

1) определение объекта цифрового двойника (отдельная деталь, узел или изделие в целом) — при переходе от конкретных деталей к общей конструкции изделия возрастает погрешность предиктивной модели, обычно вызванная большим количеством неучтенных факторов;

2) валидация виртуальной модели детали, узла или изделия;

3) фильтрация данных с датчиков и выделение наиболее ценной информации с точки зрения оценки ресурса;

4) выбор модели оценки ресурса изделия (спектральные, временные методы или их комбинации);

5) получение исходных данных характеристик выносливости материалов, используемых в конструкции (с учетом процесса и метода нагружения);

6) точность задания коэффициентов учета конструктивно-технологических факторов при оценке долговечности традиционными методами.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-10097, <https://rscf.ru/project/23-29-10097>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang M., Feng S., Incecik A., et al. Structural fatigue life prediction considering model uncertainties through a novel digital twin-driven approach / *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 2022. Vol. 391. P. 114512. DOI: 10.1016/j.cma.2021.114512
2. Wagener R., Maciolek A., Kaufmann H. Description of the cyclic material behaviour of aluminium wrought alloys as basis for a digital twin / *Procedia Struct. Integr.* 2019. Vol. 18. P. 490 – 500. DOI: 10.1016/j.prostr.2019.08.191
3. Смирнова Л. Л., Зинин А. В. Структурные особенности накопления повреждений при комбинированной циклическом нагружении / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 5. С. 46 – 51. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-46-51
4. Chabod A. Digital Twin for Fatigue Analysis / *Procedia Struct. Integr.* 2022. Vol. 38. P. 382 – 392. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.03.039
5. Vanderhorn E., Wang Z., Mahadevan S. Towards a digital twin approach for vessel-specific fatigue damage monitoring and prognosis / *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 2022. Vol. 219. P. 108222. DOI: 10.1016/j.ress.2021.108222
6. Шевченко Д. В. Применение цифровых двойников грузовых вагонов для контроля выработки их ресурса / *Научные основы и технологии повышения ресурса и живучести подвижного состава железнодорожного транспорта: сборник трудов международной научной конференции, Коломна, 22 июня 2021 года.* — Коломна: Акционерное общество «Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт подвижного состава», 2021. С. 130 – 136.
7. Засов В. А., Давлетшина А. И. Система мониторинга выработки и остаточного ресурсов локомотивных двигателей на основе цифровых двойников / *Мехатроника, автоматизация и управление на транспорте / Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции, Самара, 26 – 27 января 2022 года.* — Самара: Самарский государственный университет путей сообщения, 2022. С. 24 – 29.
8. Рыжов В. В., Дергачев П. А., Курбатов П. А. Разработка цифровых двойников мощных турбогенераторов для повышения надежности прогнозных моделей остаточного ресурса / *Тезисы XXII международной конференции по постоянным магнитам, Суздаль, 23 – 27 сентября 2019 года.* — Суздаль: Графит, 2019. С. 140 – 141.
9. Bohm M., Nieslony A. Strain-based Multiaxial Fatigue Life Evaluation Using Spectral Method / *Procedia Eng.* 2015. Vol. 101. P. 52 – 60. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.02.008
10. Karolczuk A. Application of the Gaussian process for fatigue life prediction under multiaxial loading / *Mech. Syst. Signal Proc.* 2022. Vol. 167. P. 108599. DOI: 10.1016/j.ymssp.2021.108599
11. Mrsnik M., Slavic J., Boltezar M. Multiaxial vibration fatigue — A theoretical and experimental comparison / *Mech. Syst. Signal Proc.* 2016. Vol. 76. P. 409 – 423. DOI: 10.1016/j.ymssp.2016.02.012
12. Nieslony A. Comparison of some selected multiaxial fatigue failure criteria dedicated for spectral method / *J. Theor. Appl. Mech.* 2010. Vol. 48. P. 233 – 254.
13. Zhang Q., Hu X., Zhang Z., et al. The mean stress and phase angle effect on multiaxial fatigue behavior of a TiAl alloy: Failure analysis and life modeling / *Int. J. Mech. Sci.* 2021. Vol. 193. P. 106123. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.106123
14. Gan L., Wu H., Zhong Z. Fatigue life prediction considering mean stress effect based on random forests and kernel extreme learning machine / *Int. J. Fatigue.* 2022. Vol. 158. P. 106761. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.106761
15. Kamaya M., Kawakubo M. Influence of mean stress on fatigue strength of stainless steel / *INSS J.* 2013. Vol. 20. P. 191 – 203. DOI: 10.1299/transjsme.2014smm0037
16. Kamaya M., Kawakubo M. Mean stress effect on fatigue strength of stainless steel / *Int. J. Fatigue.* 2015. Vol. 74. P. 20 – 29. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2014.12.006
17. Nieslony A., Bohm M. Mean stress effect correction using constant stress ratio S — N curves / *Int. J. Fatigue.* 2013. Vol. 52. P. 49 – 56. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2013.02.019
18. Oh G. Effective stress and fatigue life prediction with mean stress correction models on a ferritic stainless steel sheet / *Int. J. Fatigue.* 2022. Vol. 157. P. 106707. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106707
19. Гадоллина И. В., Лисаченко Н. Г., Свирский Ю. А., Дубин Д. А. Выбор частоты дискретизации и оптимальный способ цифровой обработки сигналов в задачах рассмотрения случайного процесса нагружения для оценки долговечности / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 7. С. 64 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-64-72
20. Li R., Marzbani A., Ping J., et al. A novel approach for stress cycle analysis based on empirical mode decomposition / *MFPT 2018 — Intell. Technol. Equip. Hum. Perform. Monit. Proc.* 2018. P. 4 – 12.

REFERENCE

1. Wang M., Feng S., Incecik A., et al. Structural fatigue life prediction considering model uncertainties through a novel digital twin-driven approach / *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 2022. Vol. 391. P. 114512. DOI: 10.1016/j.cma.2021.114512
2. Wagener R., Maciolek A., Kaufmann H. Description of the cyclic material behaviour of aluminium wrought alloys as basis for a digital twin / *Procedia Struct. Integr.* 2019. Vol. 18. P. 490 – 500. DOI: 10.1016/j.prostr.2019.08.191
3. Smirnova L. L., Zinin A. V. Structural features of damages accumulation in conditions of combined cyclic loading / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 5. P. 46 – 51 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-46-51
4. Chabod A. Digital Twin for Fatigue Analysis / *Procedia Struct. Integr.* 2022. Vol. 38. P. 382 – 392. DOI: 10.1016/j.prostr.2022.03.039
5. Vanderhorn E., Wang Z., Mahadevan S. Towards a digital twin approach for vessel-specific fatigue damage monitoring

- and prognosis / Reliab. Eng. Syst. Saf. 2022. Vol. 219. P. 108222. DOI: 10.1016/j.ress.2021.108222
6. **Shevchenko D. V.** The use of digital twins of freight cars to control the development of their resource / Scientific foundations and technologies for increasing the resource and survivability of the rolling stock of railway transport: a collection of proceedings of the international scientific conference, 2021. P. 130 – 136 [in Russian].
 7. **Zasov V. A., Davletshina A. I.** System for monitoring residual life of locomotive engines based on digital twins / Mechatronics, automation and control in transport / Proceedings of the IV All-Russian Scientific and Practical Conference, Samara, January 26 – January 27, 2022. — Samara: Samar. gos. univ. putei soobshch., 2022. P. 24 – 29 [in Russian].
 8. **Ryzhov V. V., Dergachev P. A., Kurbatov P. A.** Development of Digital Twins of Powerful Turbine Generators to Improve Reliability of Predictive Residual Life Models / Abstracts of the XXII International Conference on Permanent Magnets, Suzdal, 23 – 27 September 2019. — Suzdal': Grafit, 2019. P. 140 – 141 [in Russian].
 9. **Bohm M., Nieslony A.** Strain-based Multiaxial Fatigue Life Evaluation Using Spectral Method / Procedia Eng. 2015. Vol. 101. P. 52 – 60. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.02.008
 10. **Karolczuk A.** Application of the Gaussian process for fatigue life prediction under multiaxial loading / Mech. Syst. Signal Proc. 2022. Vol. 167. P. 108599. DOI: 10.1016/j.ymssp.2021.108599
 11. **Mrsnik M., Slavic J., Boltezar M.** Multiaxial vibration fatigue — A theoretical and experimental comparison / Mech. Syst. Signal Proc. 2016. Vol. 76. P. 409 – 423. DOI: 10.1016/j.ymssp.2016.02.012
 12. **Nieslony A.** Comparison of some selected multiaxial fatigue failure criteria dedicated for spectral method / J. Theor. Appl. Mech. 2010. Vol. 48. P. 233 – 254.
 13. **Zhang Q., Hu X., Zhang Z., et al.** The mean stress and phase angle effect on multiaxial fatigue behavior of a TiAl alloy: Failure analysis and life modeling / Int. J. Mech. Sci. 2021. Vol. 193. P. 106123. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.106123
 14. **Gan L., Wu H., Zhong Z.** Fatigue life prediction considering mean stress effect based on random forests and kernel extreme learning machine / Int. J. Fatigue. 2022. Vol. 158. P. 106761. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2022.106761
 15. **Kamaya M., Kawakubo M.** Influence of mean stress on fatigue strength of stainless steel / INSS J. 2013. Vol. 20. P. 191 – 203. DOI: 10.1299/transjsme.2014smm0037
 16. **Kamaya M., Kawakubo M.** Mean stress effect on fatigue strength of stainless steel / Int. J. Fatigue. 2015. Vol. 74. P. 20 – 29. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2014.12.006
 17. **Nieslony A., Bohm M.** Mean stress effect correction using constant stress ratio S — N curves / Int. J. Fatigue. 2013. Vol. 52. P. 49 – 56. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2013.02.019
 18. **Oh G.** Effective stress and fatigue life prediction with mean stress correction models on a ferritic stainless steel sheet / Int. J. Fatigue. 2022. Vol. 157. P. 106707. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2021.106707
 19. **Gadolina I. V., Lisachenko N. G., Svirskiy Yu. A., Dubin D. A.** The choice of the sampling frequency and optimal method of signal digital processing in the problems considering random loading process for assessing durability / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 7. P. 64 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-64-72
 20. **Li R., Marzban A., Ping J., et al.** A novel approach for stress cycle analysis based on empirical mode decomposition / MFPT 2018 — Intell. Technol. Equip. Hum. Perform. Monit. Proc. 2018. P. 4 – 12.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-8-76-82>

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С КОМБИНИРОВАННЫМ НАПОЛНЕНИЕМ

© Андрей Петрович Васильев¹, Сахаяна Николаевна Данилова^{1*},
Айталиа Алексеевна Охлопкова¹, Афанасий Алексеевич
Дьяконов^{1,2}, Анастасия Васильевна Оконешникова¹,
Игорь Сергеевич Макаров¹

¹ Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, Россия, 677000, Якутск, ул. Белинского, д. 58;
*e-mail: dsn.sakhayana@mail.ru

² Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677000, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1.

*Статья поступила 28 декабря 2022 г. Поступила после доработки 27 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) антифрикционного назначения с самосмазывающимися свойствами находят применение для изготовления различных деталей в узлах трения машин и механизмов. Цель работы — исследование влияния наполнителей (сульфенамида Ц, серы, оксидов магния и цинка) на трибологические параметры полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Образцы для исследований изготавливали методом горячего прессования — при температуре 175 °С и давлении 10 МПа. Рассматривали композиты с концентрациями наполнителей: 0,5 и 1 % масс. сульфенамида; 0,5 и 1 % масс. сульфенамида с серой; 0,5 и 1 % масс. сульфенамида с серой с вариацией оксида цинка или оксида магния. Установлено, что введение сульфенамида приводит к повышению износостойкости в шесть раз, а введение комбинации наполнителей 0,5 % масс. сульфенамида, серы и оксида магния — в 1,5 раза. Поверхности трения композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе и ИК-спектрометре. На поверхностях трения композитов, наполненных сульфенамидом, выявлено формирование ориентированной упорядоченной структуры в виде кластеров из продуктов износа. В случае комбинированного наполнения на поверхности трения обнаружены вторичные структуры, отличающиеся визуально от поверхности трения СВМПЭ. Методом ИК-спектроскопии поверхности трения композитов с комбинированным наполнением установлено появление пиков в ИК-спектрах, соответствующих кислородсодержащим группам (—C=O, —COOH). Показано, что ИК-спектры композитов с моно- и бинарными наполнителями имеют менее интенсивные пики благодаря формированию вторичных структур. Введение в СВМПЭ сульфенамида совместно с оксидами цинка и магния способствует сшивке макромолекул полимера в зоне трения за счет фрикционного нагрева, сдвиговых нагрузок и воздействия контртела. Разработанные материалы могут быть использованы для изготовления деталей узлов трения машин и другой транспортной техники, поскольку выдерживают жесткие условия эксплуатации в резкоконтинентальном климате.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен; полимерный композиционный материал; комбинированное наполнение; сера; сульфенамид Ц; оксид цинка; оксид магния.

WEAR RESISTANCE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRA-HIGH MOLECULAR POLYETHYLENE WITH COMBINED FILLING

© Andrey P. Vasilev,¹ Sakhayana N. Danilova,^{1*} Aitalina A. Okhlopova,¹
Afanasy A. Dyakonov,^{1,2} Anastasia V. Okoneshnikova,¹ Igor S. Makarov¹

¹ M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, 58, ul. Belinskogo, Yakutsk, 67700, Russia;
*e-mail: dsn.sakhayana@mail.ru

² V. P. Lariyonov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1, Oktyabrskaya ul., Yakutsk, 677000, Russia.

Received December 28, 2022. Revised February 27, 2023. Accepted March 30, 2023.

Polymer composite materials (PCM) of antifriction duty with self-lubricating properties are used for the manufacture of various parts in friction units of machines and mechanisms. PCM can partially replace parts made of metals and alloys, increasing the reliability and service life of the equipment when the use of oils or external lubricants is limited or prohibited. The goal of the study is the effect of fillers (sulfenamide, sulfur, magnesium and zinc oxides) on the tribological parameters of polymer composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Samples were prepared by hot pressing at a temperature of 175°C and a pressure of 10 MPa. Composites with filler concentrations 0.5 and 1 wt.% were considered (for sulfenamide, sulfenamide with sulfur, and combinations of 0.5 and 1 wt.% sulfenamide with sulfur and zinc oxide or magnesium oxide). It is shown that the introduction of sulfenamide leads to an increase in the wear resistance by six times, and the introduction of a combination of fillers of 0.5 wt.% sulfenamide, sulfur, and magnesium oxide — by 1.5 times. The friction surfaces of composites were studied using methods of scanning electron microscopy and IR-spectrometry. The formation of an oriented ordered structure in the form of clusters of wear products was revealed on the friction surfaces of composites filled with sulfenamide. In the case of combined filling, secondary structures were found on the friction surface, which visually differ from the UHMWPE friction surface. The appearance of peaks in IR spectra corresponding to oxygen-containing groups ($-C=O$, $-COOX$) was observed on the friction surface of composites with combined filling. It is shown that IR spectra of composites with mono- and binary fillers have peaks of less intensity due to the formation of secondary structures. The introduction of sulfenamide into UHMWPE, together with zinc and magnesium oxides, promotes the crosslinking of polymer macromolecules in the friction zone due to frictional heating, shear loads, and the action of a counterbody. The developed materials can be used as parts of friction units for cars and transport equipment that can withstand harsh operating conditions in a sharply continental climate.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene; polymer composite material; combined filling; sulfur; sulfenamide; zinc oxide; magnesium oxide.

Введение

Создание новых конструкционных материалов из полимеров, обладающих высокой прочностью и износостойкостью, — перспективное направление в материаловедении [1]. Изделия из полимеров находят широкое применение в авиационной и ракетной промышленности, судостроении и машиностроении, строительной индустрии, медицине и других областях народного хозяйства [2]. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют низкую плотность, высокие модуль упругости и удельную прочность, конструкции и детали из них отличаются длительным сроком службы, по сравнению с металлами они легко перерабатываются в изделия сложной формы и с меньшим весом, что дополнительно упрощает технологический процесс [3].

В последние десятилетия сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) активно внедряется во все отрасли промышленности благодаря его уникальным свойствам [4]. СВМПЭ обладает высокими прочностью и химической стойкостью, износостойкостью и низким коэффициентом трения, что требуется для антифрикционных изделий [5]. Существуют различные способы модификации СВМПЭ, например, такие как введение наполнителей в матрицу [6], технологический метод изменения свойств полимерной основы путем обработки СВЧ и УЗ [7, 8], радиационное излучение [9], механоактивация [10]. Благодаря модификации достигаются требуемые эксплуатационные свойства материалов. Введение разного рода наполнителей в полимерную матрицу —

весьма эффективный способ изменения свойств для требуемых задач. Однако в ряде случаев использование указанных методов не приводит к достаточному улучшению комплекса физико-механических и трибологических свойств. Так, при введении наполнителя в матрицу может наблюдаться слабое межфазное взаимодействие между ними. Известно [11], что именно это взаимодействие отвечает за надежность полимерных композитов при их эксплуатации.

При разработке функциональных и конструкционных материалов одним из направлений является изготовление ПКМ с комбинированными наполнителями, отличающимися по химическим либо физическим свойствам. При правильном сочетании нескольких модификаторов можно получить композит с требуемыми свойствами. При комбинированном наполнении каждый компонент по-разному воздействует на полимерную матрицу [12], например, совместное наполнение ПТФЭ слоистыми силикатами и углеродным волокном позволяет повысить износостойкость композитов в 850 раз и прочность при сжатии — на 60 %.

В данной работе предложено для модификации СВМПЭ использовать комбинацию добавок органического модификатора сульфенамида Ц (CBS) совместно с серой и оксидами. Использование подобной комбинации наполнителей рассмотрено в работах [13 – 15], в которых исследована сшивка полиэтилена с помощью серы в присутствии 2-меркаптобензтиазола (МБТ), тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и дифенилгуани-

дина (ДФГ). Авторы этих работ отмечают, что сшивка полиэтилена происходит с формированием сульфидных мостиков между макромолекулами. Ранее [16, 17] были приведены результаты исследования модифицирования СВМПЭ серой, дифенилгуанидином и 2-меркаптобензтиазолом и их смесями. Установлено, что модифицирование матрицы СВМПЭ серой и ДФГ приводит к увеличению предела прочности при растяжении. При использовании в качестве наполнителя МБТ наблюдалось повышение прочности и улучшение износостойкости с сохранением коэффициента трения. Улучшение износостойкости связано с формированием вторичных структур на поверхности трения ПКМ, с химической активностью МБТ.

В данной работе использовали сульфенамид Ц — на основе МБТ и имида о-фталевой кислоты, содержащей в своем составе ускоритель вулканизации и замедлитель подвулканизации [18]. В качестве армирующих элементов матрицы использовали оксиды цинка и магния как активаторы вулканизации в резиновых смесях.

Цель работы — исследование влияния серы, сульфенамида, а также оксидов цинка и магния на трибологические свойства и структуру поверхности трения ПКМ на основе СВМПЭ.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования. В качестве полимерной матрицы использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен марки GUR 4022 производства фирмы Celanese (Китай) с молекулярной массой 5 млн г/моль и со средним размером частиц 155 мкм. Наполнителями служили компоненты, применяемые для вулканизации резины, такие как сульфенамид Ц (ТУ 113-03-469-80, $T_{пл} = 98,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) — ускоритель замедленного действия; сера молотая (ГОСТ 127.4-93) — вулканизирующее вещество; оксид магния (ГОСТ 4526-75) и оксид цинка (ГОСТ 10262-73) — активаторы вулканизации и модифицирующие добавки для улучшения функциональных свойств резиновых изделий. Массовая концентрация

компонентов и их соотношение в СВМПЭ приведены в табл. 1.

Методы исследования. Компоненты ПКМ перемешивали в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 1200 об/мин. Композиционную смесь обрабатывали методом горячего прессования на гидравлическом прессе ПКМВ-100 («Импульс», Россия) при температуре $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 10 МПа в течение 20 мин, далее охлаждали до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением. Из полученного материала изготавливали цилиндрические образцы диаметром $9,80 \pm 0,05\text{ мм}$ и высотой $20,0 \pm 1,0\text{ мм}$.

Для определения трибологических свойств ПКМ использовали трибометр UMT-3 (CETR, США). Испытания проводили при следующих условиях: удельная нагрузка 1,9 МПа; скорость скольжения 0,5 м/с; схема трения «палец — диск»; время испытания — 3 ч. В качестве контртела использовали стальной диск из стали 45 твердостью 45–50 HRC и шероховатостью $R_a = 0,06 - 0,08\text{ мкм}$. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139. Массы ПКМ до и после изнашивания измеряли на аналитических весах Discovery DV215CD (OHAUS, Швейцария) с точностью до 0,00001 г.

Поверхность трения исследовали методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). ИК-спектры получали на спектрометре Varian 7000 FT-IR (Varian, США) с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Микрофотографии получали на электронном микроскопе JSM-7800F (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при низком ускоряющем напряжении.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что наполнение СВМПЭ функциональными модификаторами приводит к повышению износостойкости (табл. 2).

Анализ трибологических исследований показал, что введение в СВМПЭ только сульфенамида более увеличивает износостойкость исходного полимера, чем введение других композитов. Коэффициент трения всех ПКМ практически не из-

Таблица 1. Состав и соотношение компонентов в ПКМ
Table 1. Composition and ratio of the components in PCM

Компоненты, % масс.	Номер композита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
СВМПЭ	100	99,5	99	98,5	98,5	99	98	97	97
Сульфенамид Ц	—	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
Сера	—	—	0,5	0,5	0,5	—	1	1	1
Оксид цинка	—	—	—	0,5	—	—	—	1	—
Оксид магния	—	—	—	—	0,5	—	—	—	1

меняется относительно исходного образца. Установлено, что введение 0,5 % масс. и 1 % масс. CBS в исходный полимер снижает скорость массового изнашивания в шесть раз. При модификации полимерной матрицы комбинированными наполнителями (0,5 % масс.) трибологические свойства изменяются следующим образом: введение CBS с S приводит к повышению скорости массового изнашивания примерно на 16 %; если эти компоненты дополнены оксидами ZnO и MgO, наблюдается снижение скорости массового изнашивания примерно на 16 и 33 % соответственно.

Как видно из табл. 2, скорость массового изнашивания ПКМ при введении CBS с S в количестве 1 % масс. повышается на 50 % относительно данной характеристики исходного СВМПЭ. Для композитов, содержащих CBS и S с ZnO или MgO в СВМПЭ, значения скорости массового изнашивания увеличиваются на 75 % и 8 % соответственно.

Установлено, что введение модификаторов совместно с оксидами магния и цинка приводит к некоторому повышению плотности ПКМ, что согласуется с увеличением удельной массы композита при введении неорганических частиц. Так, плотность ПКМ с содержанием 1 % масс. комплекса с оксидом цинка составляет 0,964 г/см³, его скорость массового изнашивания несколько выше, чем исходного.

Повышение скорости массового изнашивания композитов, содержащих CBS и серу (0,5 % масс. и 1 % масс.), возможно, связано с тем, что при трении неровности стального контртела абразивно воздействуют на ПКМ. При введении в СВМПЭ оксидов с CBS и серой (0,5 % масс. и 1 % масс.) его износостойкость несколько улучшается. Возможно, относительно «мягкий» наполнитель сера, который распределяется между кристаллитами [16], слабо защищает поверхностный слой полимера в отличие от оксидов, кото-

рые в данном случае — сравнительно «твердый» наполнитель.

Для объяснения полученных результатов проведено исследование поверхности трения ПКМ методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 приведены морфологии поверхностей трения СВМПЭ и ПКМ. Видно, что поверхность трения исходного СВМПЭ отличается наличием бороздок, ориентированных вдоль пути трения (рис. 1, а). Бороздки на поверхности трения СВМПЭ образуются в результате пластической деформации матрицы с последующим нарастанием механических гистерезисных потерь в приповерхностном слое, происходит так называемый абразивный износ из-за шероховатой поверхности стального контртела (микрорезание выступами). Далее морфология поверхности трения СВМПЭ формируется за счет многократного повторения таких процессов, при этом образуется равновесная шероховатость поверхности трения, которая сильно отличается от исходной шероховатости контактирующих тел и не зависит от нее [19]. Композит, содержащий CBS, имеет менее заметные бороздки, на поверхности трения наблюдаются вторичные структуры с правильной геометрической формой, так называемые кластеры — из продуктов трибоокисления и модификатора (рис. 1, б, в). На поверхностях трения композитов с CBS, серой и оксидом цинка/оксидом магния не выявлены вторичные структуры с правильной геометрической формой. Видно, что вторичные структуры дискретно распределены по всей поверхности трения ПКМ.

Трибологические свойства композитов согласуются с морфологией поверхности трения. Так, ПКМ, наполненный серой и сульфенамидом (рис. 1, г, д), отличается наличием разрывов и частиц износа, что объясняет низкие значения износостойкости. Из рис. 1, е – и видно, что на поверхности трения ПКМ с тремя модификаторами наблюдаются скопления продуктов износа, со-

Таблица 2. Трибологические свойства и плотность ПКМ

Table 2. Tribological properties and density of PCM

Композит	Коэффициент трения f	Скорость массового изнашивания I_h , мг/ч	Плотность ρ , г/см ³
Исходный СВМПЭ	0,38 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,933
СВМПЭ + 0,5 % масс. CBS	0,40 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,945
СВМПЭ + 0,5 % масс. (CBS и S)	0,40 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,944
СВМПЭ + 0,5 % масс. (CBS, S и ZnO)	0,39 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,947
СВМПЭ + 0,5 % масс. (CBS, S и MgO)	0,39 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,944
СВМПЭ + 1 % масс. CBS	0,39 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,948
СВМПЭ + 1 % масс. (CBS и S)	0,39 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,947
СВМПЭ + 1 % масс. (CBS, S и ZnO)	0,42 ± 0,02	0,21 ± 0,03	0,964
СВМПЭ + 1 % масс. (CBS, S и MgO)	0,39 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,951

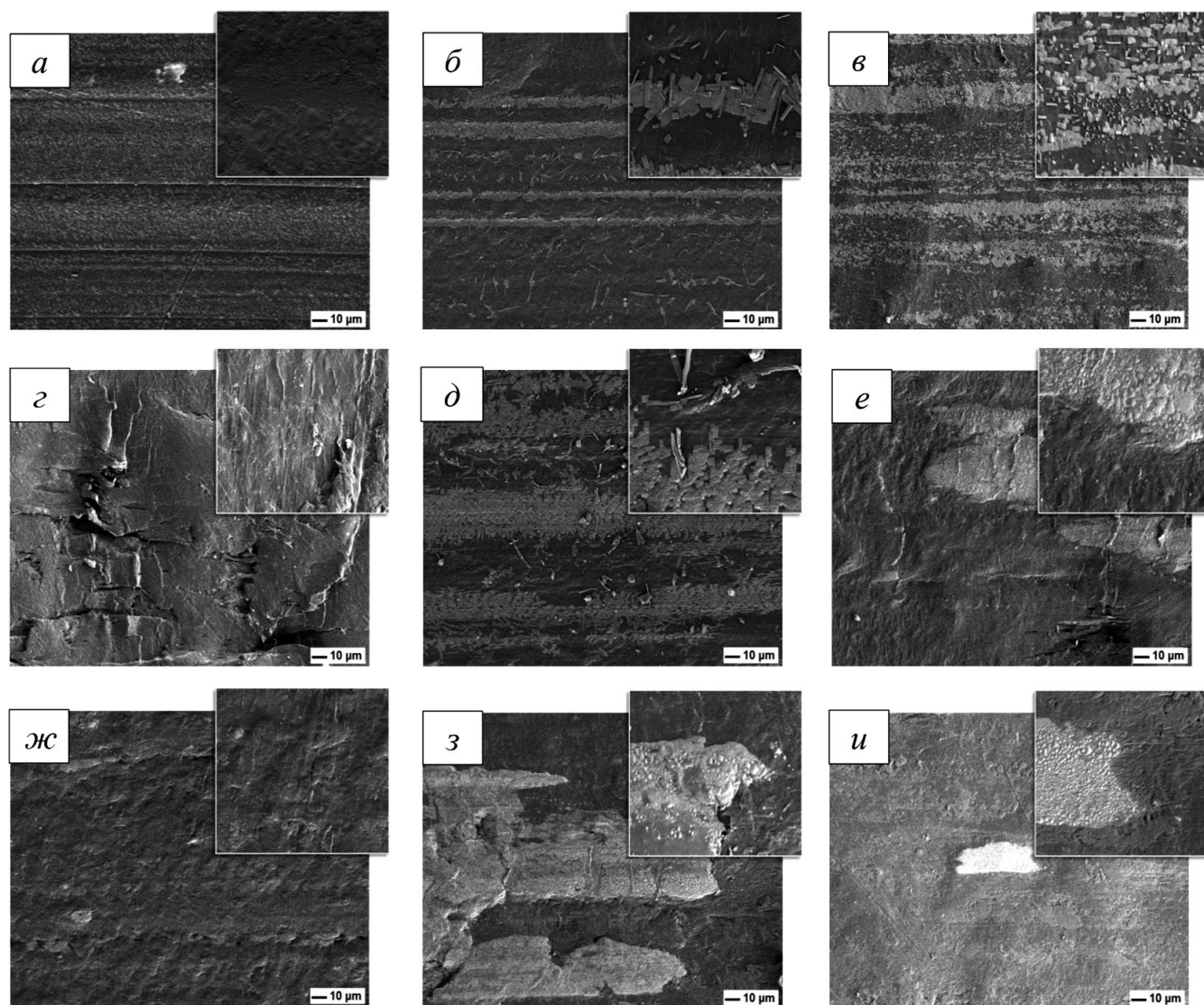


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей трения исходного СВМПЭ (а) и композитов, содержащих 0,5 % масс. сульфенамида (б), 1 % масс. сульфенамида (в), 0,5 % масс. (сульфенамида и серы) (г); 1 % масс. (сульфенамида и серы) (д), 0,5 % масс. (сульфенамида, серы и оксида магния) (е), 1 % масс. (сульфенамида, серы и оксида магния) (ж), 0,5 % масс. (сульфенамида, серы и оксида цинка) (з), 0,5 % масс. (сульфенамида, серы и оксида цинка) (и)

Fig. 1. Micrographs of the friction surfaces of the initial UHMWPE (a) and composites containing: 0.5 wt.% SBC (b); 1 wt.% SBC (c); 0.5 wt.% (SBC and S) (d); 1 wt.% (SBC and S) (e); 0.5 wt.% (SBC, S, and magnesium oxide) (f); 1 wt.% (SBC, S, and magnesium oxide) (g); 0.5 wt.% (SBC, S, and zinc oxide) (h); 0.5 wt.% (SBC, S, and zinc oxide) (i)

стоящих из полимера и наполнителей, которые распределены дискретно и достаточно хорошо удерживаются макромолекулами полимера. Однако морфология поверхности трения этих композитов отличается большими неровностями и наличием наплывов, что свидетельствует о повышении температуры в зоне трения за счет наличия оксидов магния и цинка. Кроме того, одна из причин образования наплывов на поверхности трения ПКМ обусловлена деформационными процессами сдвига, в результате которого происходит пластическое вытеснение подповерхностного слоя материала.

На рис. 2 приведены ИК-спектры поверхностей трения ПКМ и СВМПЭ. Известно [6], что

ИК-спектр СВМПЭ характеризуется наличием сильных полос поглощения в областях 2900, 2845, 1480 и 720 см^{-1} , вызванных валентными и деформационными колебаниями $-\text{CH}_2$ связей, а также маятниковыми колебаниями полимерной цепи. СВМПЭ в процессе трения подвержен трибоокислению, что приводит к появлению полос поглощения кислородсодержащих групп, поэтому целесообразно рассмотреть ИК-спектры в диапазоне 2500 – 500 см^{-1} .

На ИК-спектрах поверхностей трения наблюдается полоса поглощения в области 1510 – 1770 см^{-1} , которая соответствует колебаниям карбонильных и карбоксильных соединений. На ИК-спектре композита с CBS интенсив-

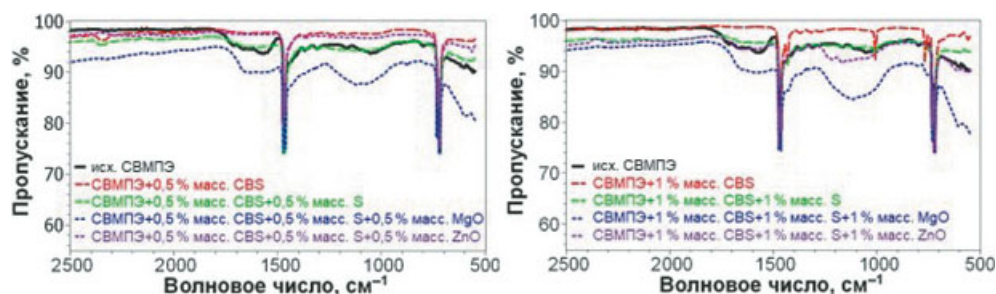


Рис. 2. ИК-спектры поверхностей трения СВМПЭ и композитов в зависимости от содержания наполнителей

Fig. 2. IR spectra of friction surfaces of UHMWPE and composites as a function of the content of fillers

ность полосы поглощения кислородсодержащих групп снижается, кроме того, появляются слабые пики при 754, 1012, 1238 и 1313 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей ароматического кольца и гетероцикла органического модификатора. ИК-спектроскопическое исследование согласуется с результатами СЭМ, где выявлено формирование вторичных структур и трибопленки в зоне трения (см. рис. 1, б, в). Благодаря им снижается адгезионное взаимодействие между контактирующими телами и уменьшается скорость массового изнашивания.

Повышение интенсивности пиков и появление новых полос поглощения в области 920 – 1270 см^{-1} (колебания С–О связи в спиртах и в эфире) наблюдаются в ИК-спектре композита с комбинированным наполнителем MgO, что свидетельствует об интенсификации трибоокислительных процессов [20]. ИК-спектры остальных композитов идентичны исходному — СВМПЭ. Возможно, это связано с тем, что некоторая часть сульфенамида взаимодействует с серой и оксидом магния/цинка, поэтому трибопленка в основном состоит из продуктов трибоокисления ПКМ.

Заключение

Исследовано влияние функциональных модификаторов на трибологические свойства композитов на основе СВМПЭ. Полученные результаты трибологических свойств согласуются со структурными исследованиями поверхностей трения. На поверхности трения ПКМ, наполненных сульфенамидом, зафиксировано формирование сложных упорядоченных структур, отличных от исходной матрицы, которые снижают адгезионное взаимодействие и улучшают скольжение материала при трении. В случае бинарного и комбинированного наполнения матрицы СВМПЭ на поверхности трения в результате пластического вытеснения подповерхностного слоя формируются наплывы и разрывы. ИК-спектроскопией показано, что введение сульфенамида сопровождается снижением интенсивностей пиков, относящихся к окисленным продуктам трения

СВМПЭ, а комбинированное наполнение (добавление оксида магния) — уширением пиковой интенсивности этих соединений.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00076.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдес С. А., Горбунов А. В. Определение глубины наклепанного слоя при центробежном обкатывании маложестких валов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 9. С. 64 – 71. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-64-71
2. Kolosov A. E., Sivetskii V. I., Kolosova E. P., et al. Creation of structural polymer composite materials for functional application using physicochemical modification / Adv. Polymer Technol. 2019. Vol. 2019. DOI: 10.1155/2019/3501456
3. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., et al. Polymer composite materials: A comprehensive review / Composite Struct. 2021. Vol. 262. P. 113640. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640
4. Kurtz S. M. UHMWPE biomaterials handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices. — Academic Press, 2009. — 568 p.
5. Валуева М. И., Колобков А. С., Малаховский С. С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) / Труды ВИАМ. 2020. № 3(87). С. 49 – 57. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-49-57
6. Danilova S. N., Yarusova S. B., Kulchin Y. N., et al. UHMWPE/CaSiO₃ nanocomposite: Mechanical and tribological properties / Polymers. 2021. Vol. 13. N 4. P. 570. DOI: 10.3390/polym13040570
7. Маркевич И. А., Селютин Г. Е., Дрокин Н. А., Селютин А. Г. Электрофизические и механические свойства композита с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного углеродными нанотрубками / Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1151 – 1158. DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49450.391-19
8. Liang W., Xiaochun Y., Guangjian H., et al. Ultrasound-assisted melt mixing for the preparation of UHMWPE/OMMT nanocomposites / J. Thermoplastic Composite Mater. 2018. Vol. 31. N 6. P. 784 – 802. DOI: 10.1177/089270571772097
9. Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S. Ultra-high molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review / Materials. 2017. Vol. 10. N 7. P. 791. DOI: 10.3390/ma10070791
10. Панин В. Е., Панин С. В., Корниенко Л. А. и др. Влияние механической активации сверхвысокомолекулярного полиэтилена на его механические и триботехнические свойства / Трение и износ. 2010. Т. 31. № 2. С. 168 – 176.
11. Дышин О. А., Габибов И. А., Шамилов В. М., Рустамова К. Б. Структура межфазных областей в полимерных на-

- нокомпозиатах / Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2019. № 3. С. 140 – 148. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.3.14
12. **Vasilev A. P., Struchkova T. S., Nikiforov L. A., et al.** Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers / *Molecules*. 2019. Vol. 24. N 2. P. 224. DOI: 10.3390/molecules24020224
 13. **Догадкин Б. А., Донцов А. А.** Взаимодействие полиэтилена с серой в присутствии меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфида / Високомолекулярные соединения. 1963. № 1. С. 1107 – 1117.
 14. **Догадкин Б. А., Донцов А. А.** Взаимодействие полиэтилена с серой / Доклады Академии наук. 1961. Т. 138. № 6. С. 1349 – 1352.
 15. **Карасева Ю. С., Башкатова Т. В., Черезова Е. Н., Хусайнов А. Д.** Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизующих агентов / Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 5. С. 57 – 62.
 16. **Дьяконов А. А., Данилова С. Н., Васильев А. П. и др.** Исследование влияния серы, дифенилгуанидина и 2-меркаптобензотиазола на физико-механические свойства и структуру сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Перспективные материалы. 2020. № 1. С. 43 – 53. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-1-43-53
 17. **Данилова С. Н., Дьяконов А. А., Васильев А. П. и др.** Исследование триботехнических свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного серой, дифенилгуанидином и 2-меркаптобензотиазолом / Вопросы материаловедения. 2019. № 3. С. 91 – 98. DOI: 10.22349/1994-6716-2019-99-3-91-98
 18. Пат. SU 190557 A1 СССР, МПК С 08с. Способ вулканизации натурального и синтетических каучуков / Фульдштейн М. С., Горелик М. В., Белова Л. Н., Певзнер Д. М.; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт шинной промышленности. — № 1030643/23-5; заявл. 01.10.1965; опубл. 29.12.1966. Бюл. № 2.
 19. **Wang J., Yan F., Xue Q.** Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against GCr15 steel and electroless Ni — P alloy coating under the lubrication of seawater / *Tribol. Lett.* 2009. Vol. 35. N 2. P. 85 – 95. DOI: 10.1007/s11249-009-9435-5
 20. **Nandiyanto A. B. D., Oktiani R., Ragadhita R.** How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material / *Indonesian J. Sci. Technol.* 2019. Vol. 4. N 1. P. 97 – 118. DOI: 10.17509/ijost.v4i1.15806
 6. **Danilova S. N., Yarusova S. B., Kulchin Y. N., et al.** UHMWPE/CaSiO₃ nanocomposite: Mechanical and tribological properties / *Polymers*. 2021. Vol. 13. N 4. P. 570. DOI: 10.3390/polym13040570
 7. **Markevich I. A., Selyutin G. E., Drokin N. A., Selyutin A. G.** Electrical and mechanical properties of the high-permittivity ultra-high-molecular-weight polyethylene-based composite modified by carbon nanotubes / *Zh. Tekhn. Fiz.* 2020. Vol. 90. N 7. P. 1151 – 1158 [in Russian]. DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49450.391-19
 8. **Liang W., Xiaochun Y., Guangjian H., et al.** Ultrasound-assisted melt mixing for the preparation of UHMWPE/OMMT nanocomposites / *J. Thermoplastic Composite Mater.* 2018. Vol. 31. N 6. P. 784 – 802. DOI: 10.1177/089270571772097
 9. **Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S.** Ultra-high molecular weight polyethylene: influence of the chemical, physical and mechanical properties on the wear behavior. A review / *Materials*. 2017. Vol. 10. N 7. P. 791. DOI: 10.3390/ma10070791
 10. **Panin V. E., Panin S. V., Kornienko L. A., et al.** Effect of mechanical activation of ultra-high-molecular-weight polyethylene on its mechanical and triboengineering properties / *Trenie Iznos*. 2010. Vol. 31. N 2. P. 168 – 176 [in Russian].
 11. **Dyshin O. A., Gabibov I. A., Shamilov V. M., Rustamova K. B.** The structure of interfacial regions in polymer nanocomposites / *Vestn. Perm. Nats. Issl. Politekh. Univ. Mekhanika*. 2019. N 3. P. 140 – 148 [in Russian]. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.3.14
 12. **Vasilev A. P., Struchkova T. S., Nikiforov L. A., et al.** Mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene composites with carbon fiber and layered silicate fillers / *Molecules*. 2019. Vol. 24. N 2. P. 224. DOI: 10.3390/molecules24020224
 13. **Dogadkin B. A., Dontsov A. A.** Reaction of polyethylene with sulfur in the presence of mercaptobenzothiazole and tetramethylthiuram disulfide / *Vysokomol. Soed.* 1963. N 1. P. 1107 – 1117 [in Russian].
 14. **Dogadkin B. A., Dontsov A. A.** Interaction of polyethylene with sulfur / *Dokl. Akad. Nauk*. 1961. Vol. 138. N 6. P. 1349 – 1352 [in Russian].
 15. **Karaseva Yu. S., Bashkatova T. V., Cherezova E. N., Khusainov A. D.** Study of the products of the interaction of polyethylene with sulfur as vulcanizing agents / *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2006. N 5. P. 57 – 62 [in Russian].
 16. **D'yakonov A. A., Danilova S. N., Vasil'ev A. P., et al.** Study of sulfur, diphenylguanidine and 2-mercaptobenzothiazole effect on physical and mechanical properties and structure of ultra-high molecular weight polyethylene / *Perspekt. Mater.* 2020. N 1. P. 43 – 53 [in Russian]. DOI: 10.30791/1028-978X-2020-1-43-53
 17. **Danilova S. N., D'yakonov A. A., Vasil'ev A. P., et al.** Tribo-technical properties of ultra-high molecular weight polyethylene filled with sulfur, diphenylguanidine and 2-mercaptobenzothiazole / *Vopr. Materialoved.* 2019. N 3. P. 91 – 98 [in Russian]. DOI: 10.22349/1994-6716-2019-99-3-91-98
 18. Пат. SU 190557 A1 СССР, МПК S 08с. Method of vulcanization of natural and synthetic rubbers / Фульдштейн М. С., Горелик М. В., Белова Л. Н., Певзнер Д. М.; applicant NII shinnoi promyshlennosti. — N 1030643/23-5; appl. 10.01.1965; publ. 12.29.1966, Byull. N 2 [in Russian].
 19. **Wang J., Yan F., Xue Q.** Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against GCr15 steel and electroless Ni — P alloy coating under the lubrication of seawater / *Tribol. Lett.* 2009. Vol. 35. N 2. P. 85 – 95. DOI: 10.1007/s11249-009-9435-5
 20. **Nandiyanto A. B. D., Oktiani R., Ragadhita R.** How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material / *Indonesian J. Sci. Technol.* 2019. Vol. 4. N 1. P. 97 – 118. DOI: 10.17509/ijost.v4i1.15806

REFERENCES

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

ИЗ ДРАГОЦЕННЫХ
И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ БИЗНЕСА
ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ



Красцветмет входит в число ведущих мировых производителей стандартных образцов, драгоценных и цветных металлов, сплавов на их основе, растворов, минерального и вторичного сырья, содержащего драгоценные и цветные металлы.

krastsvetmet.ru



ЭКСПЕРТИЗА

80 лет работаем с драгоценными металлами, а наши стандартные образцы аттестованы в ведущих лабораториях мира.



КАЧЕСТВО

Образцы Красцветмета признаны Евро-Азиатским сотрудничеством государственных метрологических учреждений (КООМЕТ).



АССОРТИМЕНТ

Изготавливаем стандартные образцы на собственном оборудовании. Ежегодно Красцветмет выпускает не менее 10 типов МСО и ГСО.

ОТКРЫТОСТЬ

Приглашаем к сотрудничеству по проектам разработки новых стандартных образцов.

Обмениваемся опытом проведения метрологического контроля аналитического обеспечения.

Проводим совместные научные исследования.

