

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2023. № 9

Том 89

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Начинается подписка на 2024 год!

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 2024 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр на первое полугодие, руб.	Цена за 1 экземпляр на первое полугодие, руб.	Цена подписки на год, руб.
Бумажная версия журнала	14 500	87 000	174 800
Электронная версия журнала (pdf)	13 500	81 000	162 000
Электронная версия статьи	1 500	—	—

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

№ 9 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 24.09.2023
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

- Вершинин В. И., Баженова Л. С.** Применение обращенных много-
мерных градуировок для определения суммарного содержания фено-
лов 5
- Сорокин А. В.** Прямое определение глифосата и его метаболита в рас-
тительном сырье и объектах окружающей среды методом хромато-
масс-спектрометрии 13
- Амелин В. Г., Шаока З. А. Ч., Большаков Д. С., Третьяков А. В.,
Нестеренко И. С., Киш Л. К.** Установление порчи морепродуктов
методом цифровой цветометрии индикаторных тест-систем 25

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

- ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ**
- Колянова А. С.** Восстановление функции распределения ориентиро-
вок для материалов с низкой симметрией решетки и образца гармониче-
ским методом 34
- Новиков В. Ф., Кулак С. М., Муратов К. Р., Проботюк В. В.** Иссле-
дование магнитоупругого размагничивания локально намагниченной
стали 41
- Younes R., Bournane M., Idir A., Bouklouche I., Bradai M. A., Sa-
deddine A.** Influence of the iron additive on the microstructural behavior
of an aluminum-copper foundry alloy B206 48

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Покровский А. М., Матвиенко Ю. Г., Егранов М. П.** Прогнозирование
живучести пластины со сквозной трещиной с учетом двухосного
стеснения деформаций по ее фронту 53
- Зорин А. Е., Романцов А. С.** Оценка охрупчивания конструкционных
сталей методом микроиндентирования 64
- Подживотов Н. Ю.** Влияние объема испытаний и количества участ-
ников на оценку квалификации при межлабораторных сличительных
испытаниях 73

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Захарченко В. Д., Михеев Р. С., Калашников И. Е.** Применение
математических методов для исследования температурно-временных
условий процесса фрикционной наплавки при изготовлении функцио-
нально-организованных сталеалюминиевых композиций 82

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

№ 9 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 24.09.2023
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

- Vershinin V. I., Bazhenova L. S.** Application of inverted multivariate calibrations to determination of the total content of phenols 5
- Sorokin A. V.** Direct determination of glyphosate and its metabolite in the plant raw material and environmental objects by chromatography-mass spectrometry 13
- Amelin V. G., Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S., Tretyakov A. V., Nesterenko I. S., Kish L. K.** Determination of seafood spoilage by digital colorimetry of indicator test systems 25

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Kolyanova A. S.** Restoration of the orientation distribution function for materials with low lattice and sample symmetry using the harmonic method 34
- Novikov V. F., Kulak S. M., Muratov K. R., Probotyuk V. V.** Study of magnetoelastic demagnetization of locally magnetized steel 41
- Younes R., Bournane M., Idir A., Bouklouche I., Bradai M. A., Sadeddine A.** Influence of the iron additive on the microstructural behavior of an aluminum-copper foundry alloy B206 48

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Pokrovskii A. M., Matvienko Yu. G., Egranov M. P.** Prediction of the durability of a plate with a through crack taking into account biaxial constraints of deformations along the front of a normal rupture crack 53
- Zorin A. E., Romantsov A. S.** Evaluation of embrittlement of construction steels by microindentation 64
- Podzhivotov N. Yu.** The effect of the volume of tests and the number of participants on the assessment of qualification in interlaboratory comparison tests 73

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Zaharchenko V. D., Mikheev R. S., Kalashnikov I. E.** Mathematical methods in studying temperature-time conditions of the friction surfacing in the manufacture of functionally organized steel-aluminum compositions 82

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/10.26896/1028-6861-2023-89-9-5-12>ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАЩЕННЫХ МНОГОМЕРНЫХ ГРАДУИРОВОК
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ

© Вячеслав Исаакович Вершинин*, Любава Сергеевна Баженова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, Россия, 644077, г. Омск, пр. Мира, д. 55а;

*e-mail: vyvershinin@yandex.ru

*Статья поступила 13 июня 2023 г. Поступила после доработки 17 июля 2023 г.
Принята к публикации 26 июля 2023 г.*

Суммарное содержание (c_{Σ}) токсичных фенолов в водах обычно находят по методикам, включающим введение группового реагента, измерение обобщенного сигнала (A_{Σ}) при выбранной длине волны и оценку c_{Σ} в пересчете на C_6H_5OH . Применение диазотированной сульфаниловой кислоты в качестве группового реагента позволяет находить c_{Σ} с погрешностями, не превышающими 30 % отн. Дальнейшее снижение погрешностей возможно при переходе к многоволновым измерениям и многомерным градуировкам, но для определения фенольных токсикантов эти приемы ранее не использовали. Для проверки этой возможности готовили модельные смеси (окрашенные водные растворы), одновременно содержащие до 5 разных фенолов при их суммарной концентрации от 15 до 70 мкмоль/л. Обобщенные сигналы измеряли при m длинах волн в УФ-области спектра через 10 минут после смешивания растворов. Обращенные многомерные градуировки строили по значениям A_{Σ} n однотипных смесей, образующих обучающую выборку. В оптимизированных условиях ($m = 7, n = 10$) систематические погрешности (δc) определения суммы фенолов в смесях из тест-выборки не превышали 13 % отн., что вдвое меньше, чем при пересчете сигнала на стандартное вещество. Очевидно, многомерные градуировки целесообразно применять для обобщенной оценки фенольного загрязнения водоемов вместо вычисления интегральных показателей. Однако в тех случаях, когда пробы содержали фенолы, не учтенные при построении градуировки, наблюдался рост систематических погрешностей, доходивших до 80 % отн. (по модулю). Поэтому для использования многомерных градуировок в гидрохимическом анализе необходимы предварительное изучение качественного состава фенольных смесей в водах разного типа и учет ожидаемого состава проб при формировании обучающей выборки.

Ключевые слова: групповой анализ; определение фенолов; многоволновая УФ-спектрометрия; многомерные градуировки; систематические погрешности.

APPLICATION OF INVERTED MULTIVARIATE CALIBRATIONS
TO DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF PHENOLS

© Viacheslav I. Vershinin*, Ljubava S. Bazhenova

F. M. Dostoevsky Omsk State University, 55a, prosp. Mira, Omsk, 644077, Russia; *e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Received June 13, 2023. Revised July 17, 2023. Accepted July 26, 2023.

The total content (c_{Σ}) of toxic phenols in water is usually determined using the procedures which include the introduction of a group reagent, measurement of the generalized signal (A_{Σ}) at a selected wavelength, and assessment of c_{Σ} in terms of C_6H_5OH . The use of diazotized sulfanilic acid (DSA) as a group reagent leads to the errors of c_{Σ} determination which do not exceed 30% thus ensuring more adequate estimates of c_{Σ} than measuring phenolic index. We suppose that further reduction of errors in group analysis would be possible with multiwavelength measurements and multivariate calibrations but these promising techniques have not been used yet for the determination of total phenol. To check up this assumption, model multicomponent colored solutions of the known composition were prepared and analyzed. These model mixtures contained simultaneously up to 5 different phenols with a total concentration ranged from 15 to 70 $\mu\text{mol/L}$. After converting all phenols to corresponding azo-dyes their generalized signals were measured at m wavelengths in the UV region of the spectrum 10 minutes after mixing the solutions. The results of group analysis were calculated with the multivariate calibrations; the recalculation of A_{Σ} values to standard substance concentration we used only for comparison. The inverted multivariate calibrations

were calculated with A_{Σ} values of n model mixtures which formed a training set. For optimized conditions ($m = 7, n = 10$) the systematic error of c_{Σ} prediction is less than 13 % rel., that is half of errors for total index calculation. Therefore, inverted multivariate calibrations can be rather useful to control the total content of phenolics in natural and waste waters (instead of the total indices). However, systematic errors raised sharply when the analyzed sample contained some individual phenols which were absent in samples of the training set; in such cases the errors can increase up to 80 % rel. To maximize the correctness of corresponding techniques, it is desirable to elucidate beforehand the qualitative composition of phenol mixtures in water samples under study and take it into account when the multivariate calibration is used.

Keywords: group analysis; determination of phenols; multiwavelength UV-spectrometry; multivariate calibrations; systematic errors.

Введение

Природные и сточные воды содержат множество фенольных соединений, многие из которых — опасные токсиканты. По отдельности фенолы в водах определяют редко; вместо этого контролируют их суммарное содержание (c_{Σ}), выражая его в виде фенольного индекса (ФИ) [1 – 3]. К сожалению, определение ФИ часто приводит к сильно (иногда на порядок) заниженным оценкам c_{Σ} [4 – 7]. Это объясняется пассивностью ряда фенолов в реакции с 4-аминоантипирином, внутригрупповой селективностью сигналов и неправильным выбором стандартного вещества. Хорошей альтернативой измерению ФИ является недавно разработанная методика [8], включающая перевод фенолов в азокрасители под действием другого реагента — диазотированной сульфаниловой кислоты (ДСК). После 10-минутной или 60-минутной экспозиции измеряют обобщенный сигнал фенолов (A_{Σ}) при 360 нм и выражают A_{Σ} в пересчете на стандартное вещество ($X_{\text{ст}}$), применяя одномерную градуировку. Эта методика позволяет оценить c_{Σ} на уровне 10^{-6} – 10^{-4} моль/л; погрешности анализа имеют систематический характер и при правильном выборе $X_{\text{ст}}$ не превышают по модулю 30 % отн.

Известно, что любые оценки c_{Σ} , полученные путем пересчета A_{Σ} на стандартное вещество $X_{\text{ст}}$, метрологически некорректны [9, 10]. Измерение суммарного содержания однотипных аналитов в единицах другой физической величины (концен-

трации $X_{\text{ст}}$) не только нарушает принцип единства измерений, но и повышает неопределенность результатов анализа. Это относится и к методике [8]. Нужны более корректные способы оценки c_{Σ} , не требующие пересчета на $X_{\text{ст}}$. В частности, можно измерять обобщенные сигналы при нескольких длинах волн, а затем находить c_{Σ} по обращенной многомерной градуировке [11, 12]. В последние годы этот подход успешно применялся при определении суммарных содержаний углеводов [13], углеводородов [14], антоцианов [15] и других групп однотипных органических соединений. Для определения суммарного содержания токсичных фенолов в природных или сточных водах многомерные градуировки (МГ) ранее не использовали. Возможность точной оценки c_{Σ} этим способом требует экспериментальной проверки, что и было целью наших исследований. Обобщенные сигналы измеряли по методике [8], рассчитывали многомерные градуировки и оптимизировали их, а затем анализировали многокомпонентные водные растворы фенолов разного, но априорно известного состава. Применение оптимизированной методики в анализе природных и сточных вод разного типа будет рассмотрено в следующей статье.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Использовали 8 индивидуальных фенольных соединений, содержащих от 1 до 3 гидроксильных групп (табл. 1).

Таблица 1. Индивидуальные фенольные соединения, использованные в ходе эксперимента

Table 1. Individual phenol compounds used in the experiment

Название	Обозначение	Формула	ПДК, мг/л [16]
Фенол (Phenol)	Ф (Ph)	C_6H_5OH	0,001
м-Крезол (<i>m</i> -Cresol)	МК (MC)	$C_6H_4(CH_3)OH$	0,004
Гваякол (Guaiacol)	ГВ (G)	$C_6H_4(OCH_3)OH$	0,05
1-Нафтол (1-Naphtol)	Н1 (N1)	$C_{10}H_7OH$	0,1
Пирокатехин (Pyrocatechin)	ПК (P)	$C_6H_4(OH)_2$	0,1
Резорцин (Resorcinol)	РЗ (R)	$C_6H_4(OH)_2$	0,1
Пирогаллол (Pyrogallol)	ПГ (PG)	$C_6H_3(OH)_3$	0,1
2-Нафтол (2-Naphtol)	Н2 (N2)	$C_{10}H_7OH$	0,4

Исходные водные или водно-спиртовые растворы фенолов готовили по точным навескам реактивов (хч) без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили в день эксперимента, разбавляя исходные дистиллированной водой.

Модельные смеси (окрашенные многокомпонентные водные растворы) готовили, смешивая рассчитанные объемы исходных растворов разных фенолов и диазотирующие реагенты. Единичные смеси содержали от 2 до 5 индивидуальных фенолов, причем молярные соотношения разных фенолов в их смеси не превышали 10:1, а суммарные содержания фенолов (c_{Σ}) находились в интервале от 15 до 70 мкмоль/л. Здесь и далее значения c_{Σ} указаны в конечном разбавлении, т.е. после перевода фенолов в азокрасители. Всего было приготовлено более 60 окрашенных растворов с известными значениями c_{Σ} . Часть смесей (обучающая выборка) использовали для построения многомерных градуировок. Эти смеси содержали Ф, Н1, ГВ и РЗ (табл. 2). Тот же качественный состав, но другие соотношения компонентов имели смеси первой тест-выборки, которые использовали для проверки и сравнения эффективности разных градуировок.

В состав смесей для формирования второй тест-выборки включали как вышеперечисленные, так и другие фенолы, а именно МК, Н2, ПК и ПГ. Смеси из третьей тест-выборки содержали только последние четыре фенола (табл. 3). Каждая тест-выборка содержала 7 смесей известного состава. Таким образом, в отличие от ряда аналогичных исследований, при проверке новой методики группового анализа сознательно использовали смеси не только того же, но и иного качественного состава, чем при формировании математической модели.

Таблица 2. Состав некоторых модельных смесей, использованных для формирования обучающих выборок

Table 2. The composition of some model mixtures used to form training sets

Номер смеси	c_i , мкмоль/л				c_{Σ} , мкмоль/л
	Ф	Н1	ГВ	РЗ	
1	15,1	—	5,0	10,0	30,1
2	—	5,0	10,0	—	15,0
3	15,1	—	—	10,0	25,1
4	—	20,0	10,0	10,0	40,0
5	15,1	15,1	25,0	—	55,2
6	15,1	10,0	5,0	15,0	45,1
7	30,2	15,0	10,0	10,0	65,2

Методика эксперимента. Для перевода индивидуальных фенолов в азокрасители в мерную колбу объемом 50,00 см³ вводили 5,0 см³ 0,1 М раствора NaHCO₃ (для создания pH = 7,4), дистиллированную воду до 2/3 объема колбы и V , см³, рабочего раствора исследуемого фенола. Добавляли 1,0 см³ раствора ДСК с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, приготовленного из реактива чда по методике [17], доводили объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивали. Значения V выбирали с таким расчетом, чтобы оптические плотности фотометрируемых растворов (A_{Σ}) в области 350 – 410 нм входили в интервал от 0,1 до 1,0 единиц. Через $\tau = 10$ мин после добавления ДСК спектр поглощения приготовленных растворов регистрировали с использованием спектрофотометра СФ-2000 в кварцевых кюветах ($l = 1,00$ см), раствором сравнения служил холостой раствор. Значения A_{Σ} измеряли при нескольких (m) заранее выбранных аналитических длинах волн (АДВ). Аналогичным об-

Таблица 3. Результаты анализа модельных смесей из разных тест-выборок

Table 3. Results of analysis of phenol mixtures from various test-sets

Номер тест-выборки	Номер смеси	Компоненты смеси								Введено c_{Σ} , мкмоль/л	Найдено c_{Σ} , мкмоль/л	δc , %
		Ф	Н1	ГВ	РЗ	МК	Н2	ПК	ПГ			
1	11	—	—	+	+	—	—	—	—	15,0	14,6	–2,7
	12	+	+	—	—	—	—	—	—	25,1	25,4	1,2
	13	+	+	—	+	—	—	—	—	35,2	31,5	–10,5
2	21	+	+	+	—	+	—	+	—	50,7	57,5	13,4
	22	—	—	—	+	+	+	—	—	45,0	32,5	–27,8
	23	+	—	+	—	—	—	—	+	45,8	23,5	–48,7
3	28	—	—	—	—	+	—	+	+	55,6	13,1	–76,4
	29	—	—	—	—	+	+	—	+	45,5	18,0	–60,4
	30	—	—	—	—	—	+	+	+	67,3	16,4	–75,6

Примечание. Все смеси проанализированы с помощью одной и той же многомерной градуировки. Для каждой смеси приведены усредненные результаты трех параллельных определений.

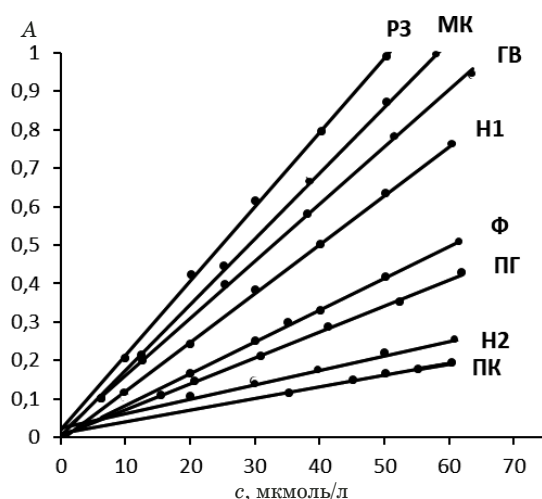


Рис. 1. Одномерные градуировочные зависимости для определения индивидуальных фенолов в виде азокрасителей (рН = 7,4, τ = 10 мин, λ = 380 нм)

Fig. 1. Univariate calibrations for the determination of individual phenols as azodyes (pH = 7.4, τ = 10 min, λ = 380 nm)

разом готовили и фотометрировали многокомпонентные окрашенные растворы. Спектры каждого окрашенного раствора регистрировали трижды, полученные при одной и той же АДВ значения A_{Σ} усредняли. Обобщенные сигналы имели хорошую сходимость: при повторном измерении оптической плотности одного раствора на любой АДВ $S_r < 1\%$, при повторном приготовлении растворов $S_r < 3\%$. Более детально формирование и измерение обобщенных сигналов описаны в статье [8]. Проверку аддитивности обобщенных сигналов проводили по 3S-критерию [18].

Построение многомерных градуировок. Обращенные многомерные градуировки строили с помощью программного пакета Microsoft Excel, используя формулу

$$c_{\Sigma_i} = \sum_{j=1}^m b_j A_{ij}, \quad (1)$$

где c_{Σ_i} — суммарная концентрация фенолов в i -й смеси; A_{ij} — оптическая плотность i -й смеси при j -й АДВ; b_j — регрессионный коэффициент при j -й АДВ. Суммирование вели по всем АДВ, число которых в ходе эксперимента целенаправленно изменяли от 3 до 10. Использование экспериментальных данных по n смесям обучающей выборки позволяло сформировать переопределенную систему линейных уравнений, которую решали относительно коэффициентов методом МНК (алгоритм OLS [11]), применяя программный пакет Microsoft Excel. Найденные значения b_j подставляли в формулу (1), получая искомую градуиров-

ку. Так, при $m = 7$ и $n = 10$ получили следующую регрессию:

$$c_{\Sigma} = 115,37A_{350} + 49,13A_{360} - 12,270A_{370} - 214,2A_{380} + 114,10A_{390} - 16,476A_{400} + 39,85A_{410}. \quad (2)$$

Подстановка в полученные уравнения значений A_j , характеризующих очередную пробу, приводила к результатам (c_{Σ}^*), близким к суммарному содержанию фенолов в этой пробе с учетом ее разбавления в ходе анализа. Естественно, при изменении m и/или n мы получали несколько иные градуировки и несколько другие значения c_{Σ}^* для тех же смесей.

Оценка погрешностей. Статистическую обработку результатов анализа каждой смеси проводили по алгоритму Стьюдента ($n = 3$; $P = 0,95$). Погрешности анализа единичных смесей находили по формуле:

$$\delta c(\%) = 100 \frac{c_{\Sigma}^* - c_{\Sigma}}{c_{\Sigma}}. \quad (3)$$

При повторном фотометрировании одной и той же смеси получали хорошо воспроизводимые значения c_{Σ}^* ($S_r < 2\%$). Обобщенную погрешность анализа разных смесей, входящих в некоторую тест-выборку и проанализированных с помощью некоторой градуировки, характеризовали параметрами RMSEC и RMSEP [11], выраженными в мкмоль/л, а также в % от среднего содержания фенолов в данной выборке. Оба параметра рассчитывали по формуле:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_{\Sigma}^* - c_{\Sigma})^2}. \quad (4)$$

RMSEC характеризует адекватность модели применительно к смесям из обучающей выборки, а RMSEP — к смесям из тест-выборки.

Для оптимизации параметров m и n сопоставляли значения RMSEC или RMSEP, полученные с помощью разных моделей для первой тест-выборки. Учитывали также максимальные значения погрешностей анализа единичных смесей.

Обсуждение результатов

Как было установлено нашими предшественниками и подтверждено в ходе данного исследования, фенольные токсиканты в нейтральных водных растворах под действием ДСК образуют устойчивые азокрасители, хорошо поглощающие свет в ближней УФ-области спектра. Оптические плотности растворов этих азокрасителей в диа-

пазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-4} моль/л прямо пропорциональны концентрации исходных фенолов (рис. 1). Молярные коэффициенты поглощения разных азокрасителей (ϵ) при одной и той же длине волны различаются, но в области 350 – 410 нм являются величинами одного порядка. Для использованного набора фенолов соотношение $T = \epsilon_{\max}/\epsilon_{\min}$ не превышает 7 единиц.

Отклонения от аддитивности аналитических сигналов при выбранных АДВ в подавляющем большинстве случаев оказались статистически незначимыми, а в остальных — не превышали 5 % отн. Сравнительно невысокий уровень внутригрупповой селективности и приблизительная аддитивность сигналов обеспечивают возможность правильной оценки c_{Σ} в пересчете на стандартное вещество [8]. С другой стороны, указанные особенности фенолов и соответствующих им азокрасителей позволяют быстро строить многомерные линейные модели и применять их для определения суммарного содержания фенолов по спектру соответствующей смеси. Примеры спектров поглощения смесей фенолов после перевода компонентов в азокрасители показаны на рис. 2.

Выбор оптимальной математической модели. Чтобы выбрать математическую модель, связывающую суммарные концентрации фенолов и их обобщенные сигналы, провели две серии опытов. В первой серии регистрировали спектры поглощения семи модельных смесей из обучающей выборки в интервале от 350 до 410 нм. Обобщенные сигналы измеряли при разных АДВ, последовательно увеличивая их число от $m = 3$ до $m = 10$. В полученные уравнения регрессии подставляли значения A_{ij} смесей из первой тест-выборки. Для каждой смеси рассчитывали значения c_{Σ}^* , находили относительные погрешности группового анализа (δc_i), а затем рассчитывали обобщенную погрешность анализа этих смесей (RMSEP). Как и следовало ожидать, при фиксированном объеме обучающей выборки единичные погрешности и значения RMSEP уменьшались по мере увеличения числа АДВ. Достаточно правильные результаты (RMSEP ≈ 10 % от среднего содержания фенолов) получали начиная с $m = 7$. Дальнейшее увеличение числа АДВ не дает заметного выигрыша в точности результатов, но усложняет методику, а поэтому нецелесообразно.

Во второй серии опытов число и набор используемых АДВ не меняли ($m = 7$), но варьировали параметр n от 5 до 16. Увеличение числа модельных смесей в обучающей выборке вначале приводило к снижению погрешностей группового анализа, а затем — к их росту (вероятно, вследствие накопления случайных погрешностей). Минимальное значение RMSEP, равное 7,8 % от среднего содержания фенолов в первой

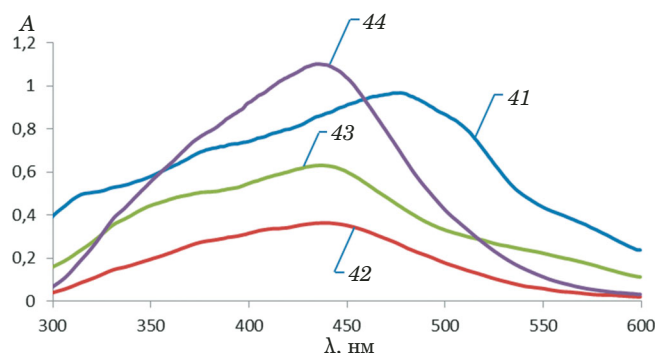


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов взаимодействия смесей фенолов с ДСК ($C_{\text{ДСК}} = 100$ мкмоль/л, pH = 7,4, $\tau = 10$ мин): 41 — Н1 + Н2 + РЗ + ГВ, 59,8 мкмоль/л; 42 — РЗ + ГВ, 15,3 мкмоль/л; 43 — Ф + Н1 + РЗ, 34,9 мкмоль/л; 44 — Ф + РЗ + ГВ, 45,4 мкмоль/л)

Fig. 2. Absorption spectra of phenol mixtures after their interaction with DSA ($C_{\text{DSA}} = 100$ $\mu\text{M/L}$, pH = 7.4, $\tau = 10$ min): 41 — N1 + N2 + R + G, 59.8 $\mu\text{M/L}$; 42 — R + G, 15.3 $\mu\text{M/L}$; 43 — Ph + N1 + R, 34.9 $\mu\text{M/L}$; 44 — Ph + R + G, 45.4 $\mu\text{M/L}$

тест-выборке, наблюдалось при $n = 10$. Для дальнейшего применения была выбрана многомерная градуировка, полученная при $m = 7$ и $n = 10$ (см. формулу (2)). Суммарные содержания фенолов в смесях из тест-выборки № 1 с помощью этой градуировки определяли с единичными погрешностями, не превышавшими 13 % отн. (по модулю).

Для сравнения те же смеси анализировали по методике [8], выражая результат в пересчете на лучшее стандартное вещество (1-нафтол), т.е. в виде интегрального показателя (ИП). В этом случае единичные погрешности доходили до 23 % отн., а параметр RMSEP составлял 12,8 % от среднего содержания фенолов (табл. 4, верхняя строка). Видно, что, при одинаковом качественном составе исследуемых проб и смесей из обучающей выборки переход от расчета ИП к использованию обращенной многомерной градуировки снижает погрешности определения суммы фенолов примерно вдвое. Отметим, что при определении суммы углеводородов или суммы аренов переход от ИП к МГ дает еще больший выигрыш в точности [14, 19].

Очевидно, замена метрологически некорректной операции (расчета ИП) расчетом суммарного содержания фенолов с помощью обращенной МГ должна будет повысить и точность результатов анализа природных и сточных вод. Разработка соответствующих методик уже начата. Основной проблемой при этом является выбор оптимального состава обучающей выборки.

Влияние качественного состава фенольных смесей на точность анализа. Известно, что качественный состав градуировочных образцов должен отвечать составу анализируемых проб. Однако сформировать обучающую выборку,

Таблица 4. Максимальные (по модулю) и обобщенные погрешности группового анализа фенольных смесей разного состава

Table 4. Maximum (in modulo) and generalized errors of group analysis for phenol mixtures of different compositions

Номер тест- выборки	Максимальные значения единичных погрешностей		RMSEP, в % от $c_{\text{ср}}$	
	МГ	ИП	МГ	ИП
1	13,0	22,7	7,8	12,8
2	69,7	44,2	37,1	22,5
3	80,7	60,4	78,7	55,4

включающую все компоненты будущих проб, удастся далеко не всегда. Это возможно, например, в количественном анализе синтетических лекарственных препаратов, содержащих известные наборы компонентов, но невозможно в анализе тяжелых нефтепродуктов [11]. При раздельном определении компонентов с помощью многомерной градуировки наличие в пробе посторонних веществ, относящихся к той же группе аналитов, но не учтенных при построении этой градуировки, приводит к появлению систематических погрешностей [20]. Влияние того же фактора на результаты группового анализа трудно предсказуемо и мало изучено [19, 21]. Подобрать состав обучающей выборки для определения суммы фенолов в природных и сточных водах трудно, так как качественный состав фенольных смесей в таких водах сильно зависит от типа воды и источника ее загрязнения фенолами [22, 23].

В ходе настоящего исследования следовало установить, в какой степени будут искажаться результаты группового анализа при несовпадении состава исследуемых проб и смесей, используемых для построения упрощенной многомерной градуировки. Сравнение результатов анализа разных тест-выборок показывает (см. табл. 4), что присутствие «посторонних» фенолов существенно повышает абсолютные значения систематических погрешностей группового анализа. Это происходит как при расчете ИП, так и при использовании упрощенных МГ, причем в таких случаях использование МГ может привести к даже большему (по модулю) погрешностям, чем расчет ИП. Аналогичный вывод ранее был сделан при изучении влияния посторонних соединений на результаты определения суммы аренов [19].

Влияние «посторонних» фенолов на результаты группового анализа объясняется различиями в коэффициентах чувствительности при определении разных фенолов в форме азокрасителей (см. рис. 1). Так, МК в области 360 – 410 нм определяется с такой же или чуть большей чувстви-

тельностью, чем фенолы, входившие в состав обучающей выборки. Поэтому наличие МК в смесях из тест-выборок 2 и 3 приводило к небольшим по модулю положительным погрешностям. Напротив, фенолы, медленно реагирующие с ДСК (Н2, ПГ и ПК), при 10-минутной экспозиции определяли с меньшей чувствительностью, чем компоненты обучающей выборки, поэтому наличие этих фенолов в пробах должно приводить к получению сильно заниженных результатов, что и наблюдалось в ходе проведенного эксперимента.

Заключение

По итогам проведенного эксперимента можно сформулировать следующие выводы и практические рекомендации.

1. Подтверждена возможность определения суммарного содержания фенолов в виде азокрасителей. Установлено, что анализ многокомпонентных водных растворов, содержащих фенолы на уровне 10^{-5} моль/л, может быть проведен метрологически корректным способом, основанным на построении обращенных многомерных градуировок.

2. С помощью обращенных многомерных градуировок можно получить значительно более правильные оценки суммарного содержания фенолов, чем путем расчета соответствующего интегрального показателя. После оптимизации числа аналитических длин волн и объема обучающей выборки единичные погрешности группового анализа смесей из тест-выборки по соответствующей многомерной градуировке не превышали 13 % отн., а обобщенная погрешность анализа (RMSEP) составляла 7,8 % от среднего содержания фенолов. При этом чувствительность, прецизионность и продолжительность анализа по новой методике близки к характеристикам традиционных методик оценки суммарного содержания фенолов.

3. Основным недостатком новой методики — чувствительность результата анализа к индивидуальному составу исследуемых проб. При наличии в пробе фенолов, не учтенных при построении упрощенной многомерной градуировки, систематические погрешности группового анализа резко возрастают. В таких случаях применение ИП может оказаться предпочтительным. Особенно опасно присутствие в пробе фенолов, определяемых с намного большей или намного меньшей чувствительностью, чем фенолы, использованные для построения МГ. Поэтому в состав обучающей выборки следует включать как можно более широкие наборы фенолов, в том числе соединения, определяемые с особо высокой и особо низкой чувствительностью. Эта рекомен-

дация подтверждена экспериментально с помощью многомерной градуировки, построенной по 10 модельным смесям, включающим все 8 использованных нами фенолов: суммарные содержания фенолов в модельных смесях из всех трех тест-выборок были определены довольно точно (единичные погрешности составляли менее 15 % отн., RMSEP = 8,5 %).

4. Применение многомерных градуировок для определения суммарного содержания фенолов в сточных, а также сильно загрязненных природных водах возможно и целесообразно. Следует лишь формировать многомерные градуировки в соответствии с ожидаемым составом фенольных смесей в соответствующих водах, выявляя методом ВЭЖХ их основные компоненты, а затем включать эти фенолы в состав обучающей выборки. Таким образом, для анализа вод разного типа потребуются разные многомерные градуировки. Альтернативным направлением методических исследований является устранение внутригрупповой селективности аналитических сигналов, что может привести к созданию единой градуировки.

Благодарности

Авторы благодарят д.х.н. И. В. Власову и к.х.н. Н. С. Бриленок за консультации при проведении эксперимента и замечания при подведении итогов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Т. В., Терлецкая А. В., Куцевская Н. Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / Химия и технология воды. 2007. Т. 29. № 4. С. 370 – 390.
2. ИСО 6439:1990. Качество воды. Определение фенольного числа. Спектрометрические методы с применением 4-аминоантипирина после перегонки. — М., 1990. — 12 с.
3. ASTM D1783–01(2020). Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. <https://www.astm.org/d1783-01r20.html> (дата обращения 04.06.2023).
4. Goerlitz D. F., Brown E. Methods for analysis of organic substances in water. — Washington: US Geological Survey, 1984. — 40 p. DOI: 10.3133/twri05A3_1972
5. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Магасумова Д. Т. Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием / Башкирский хим. журн. 2008. Т. 15. № 3. С. 48 – 52.
6. Тропынина Л. В., Карташова А. В., Жилина И. В., Романов П. В. Достоверность и информативность показателя «фенольный индекс» / Методы оценки соответствия. 2012. № 12. С. 27 – 30.
7. Вершинин В. И., Сафарова В. И., Антонова Т. В., Хатмуллина Р. М. Надежность показателя «фенольный индекс» / Методы оценки соответствия. 2013. № 8. С. 22 – 26.
8. Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 446 – 454. DOI: 10.7868/S0044450218060051

9. Baena J. R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 641 – 649. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
10. International Vocabulary of Metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd ed. JCGM 200:2008.
11. Brereton R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/B0038051
12. Вершинин В. И. Методологические аспекты группового анализа органических веществ / Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 2. С. 129 – 143. DOI: 10.31857/S0044450223020147
13. Rambla F. J., Garrigues S., de la Guardia M. PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices / Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 344. P. 41 – 53. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00032-9
14. Vershinin V. I., Petrov S. V. The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
15. Janik L. J., Cozzolino D., Damberg R., et al. The prediction of total anthocyanin concentration in red-grape homogenates using visible-near-infrared spectroscopy and artificial neural networks / Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 594. N 1. P. 107 – 118. DOI: 10.1016/j.aca.2007.05.019
16. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. — М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ, 2003. — 154 с.
17. Whitlock L. R., Siggia S., Smola J. E. Spectrophotometric analysis of phenols and of sulfonates by formation of an azo dye / Anal. Chem. 1972. Vol. 44. N 3. P. 532 – 536. DOI: 10.1021/ac60311a021
18. Вершинин В. И., Власова И. В., Цюпко Т. Г. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей / Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 4. С. 226 – 233.
19. Вершинин В. И., Абрамова А. Е. Определение суммы однотипных веществ с помощью интегральных показателей или многомерных градуировок при высокой внутригрупповой селективности сигналов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 10. С. 5 – 12. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-5-12
20. Esbensen K. H. Multivariate Data Analysis — in Practice. An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design. 5th Edition. — Woodbridge: Camo Process AS, 2004. — 588 p.
21. Власова И. В., Вершинин В. И. Спектрометрическое определение суммарного содержания однотипных аналитов с помощью традиционных многомерных градуировок / Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 1. С. 20 – 27. DOI: 10.31857/S0044450222010157
22. Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И., Латыпова В. З. Достоверность оценки загрязненности вод нефтяными углеводородами и фенолами с помощью некоторых интегральных показателей / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 545 – 551. DOI: 10.7868/S0044450218070095
23. Боголицын К. Г., Москалюк Е. А., Костогоров Н. М. и др. Применение интегральных показателей качества сточных вод для внутрипроизводственного эколого-аналитического контроля производства целлюлозы / Химия растительного сырья. 2021. № 2. С. 343 – 352. DOI: 10.14258/jcprm.2021027871

REFERENCES

1. Vorob'eva T. V., Terletskaia A. V., Kushchevskaya N. F. Standard and unified methods to determine the phenols in natural and waste water and the basic ways their development / Khim. Tekhnol. Vody. 2007. Vol. 29. N 4. P. 370 – 390 [in Russian].
2. ISO 6439:1990(E). Water quality. Determination of Phenol index. 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distilla-

- tion. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/12795/21d5440a9f474ce09fd682a4c8084387/ISO-6439-1990.pdf> (accessed June 4, 2023).
3. ASTM D1783-01(2020). Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. <https://www.astm.org/d1783-01r20.html> (accessed June 4, 2023).
 4. **Goerlitz D. F., Brown E.** Methods for analysis of organic substances in water. — Washington: US Geological Survey, 1984. — 40 p. DOI: 10.3133/twri05A3_1972
 5. **Khatmullina R. M., Safarova V. I., Magasumova A. T., et al.** Determination of some phenols in water by HPLC method with electrochemical detection / Bashkir. Khim. Zh. 2008. Vol. 15. N 3. P. 48 – 52 [in Russian].
 6. **Tropynina L. V., Kartashova A. V., Zhylina I. V., Romanov P. V.** Reliability and informatic content of phenolic index / Metody Otsenki Sootv. 2012. N 12. P. 27 – 30 [in Russian].
 7. **Vershinin V. I., Safarova V. I., Antonova T. V., Khatmullina R. M.** Reliability of the Assessment for indicator “phenolic index” / Metody Otsenki Sootv. 2013. N 8. P. 22 – 26 [in Russian].
 8. **Brilenok N. S., Bakhareva M. V., Vershinin V. I.** UV-Spectrometric Determination of Total Phenols Using Diazotized Sulfanilic Acid / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 551 – 559. DOI: 10.1134/S1061934818060047
 9. **Baena J. R., Valcarcel M.** Total indices in analytical sciences / Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22. N 10. P. 641 – 649. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01101-4
 10. International Vocabulary of Metrology. Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd ed. JCGM 200:2008.
 11. **Brereton R. G.** Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry / Analyst. 2000. Vol. 125. N 11. P. 2125 – 2154. DOI: 10.1039/B003805I
 12. **Vershinin V. I.** Methodological Aspects of the Group Analysis of Organic Substances / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. N 2. P. 162 – 174. DOI: 10.1134/S1061934823020144
 13. **Rambla F. J., Garrigues S., de la Guardia M.** PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices / Anal. Chim. Acta. 1997. Vol. 344. P. 41 – 53. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00032-9
 14. **Vershinin V. I., Petrov S. V.** The estimation of total petroleum hydrocarbons content in waste water by IR spectrometry with multivariate calibrations / Talanta. 2016. Vol. 148. P. 163 – 169. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.10.076
 15. **Janik L. J., Cozzolino D., Damberg R., et al.** The prediction of total anthocyanin concentration in red-grape homogenates using visible-near-infrared spectroscopy and artificial neural networks / Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 594. N 1. P. 107 – 118. DOI: 10.1016/j.aca.2007.05.019
 16. Hygienic guidelines GN 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemical substances in waters. — Moscow: Russian Register of potentially dangerous chemical substances, 2003. — 154 p. [in Russian].
 17. **Whitlock L. R., Siggia S., Smola J. E.** Spectrophotometric analysis of phenols and of sulfonates by formation of an azo dye / Anal. Chem. 1972. Vol. 44. N 3. P. 532 – 536. DOI: 10.1021/ac60311a021
 18. **Vershinin V. I., Vlasova I. V., Tsypko T. G.** Exposure of deviations from additivity in the spectrophotometric analysis of unseparated mixtures / Met. Ob'ekty Khim. Anal. 2010. Vol. 5. N 4. P. 226 – 233 [in Russian].
 19. **Vershinin V. I., Abramova A. E.** Summary determination of similar substances with total indices or multivariate calibrations for strong intragroup selectivity of signals / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 10. P. 5 – 12 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-10-5-12
 20. **Esbensen K. H.** Multivariate Data Analysis — in Practice. An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design. 5th Edition. — Woodbridge: Camo Process AS, 2004. — 588 p.
 21. **Vlasova I. V., Vershinin V. I.** Spectrometric Determination of the Total Concentration of Single-Type Analytes Using Conventional Multidimensional Calibrations / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 1. P. 35 – 42. DOI: 10.1134/S1061934822010142
 22. **Khatmullina R. M., Safarova V. I., Latypova V. Z.** Reliability of the Assessment of Water Pollution by Petroleum Hydrocarbons and Phenols Using Some of Total Indices / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 7. P. 728 – 733. DOI: 10.1134/S1061934818070080
 23. **Bogolitsyn K. G., Moskalyuk E. A., Kostogorov N. M., et al.** Application of integral quality indicators of wastewaters in production ecological and analytical control of cellulose production / Khim. Rast. Syr'ya. 2021. N 2. P. 343 – 352 [in Russian]. DOI: 10.14258/jcprm.2021027871

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-13-24>

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИФОСАТА И ЕГО МЕТАБОЛИТА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© Александр Валерьевич Сорокин

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

*Статья поступила 11 мая 2023 г. Поступила после доработки 14 июля 2023 г.
Принята к публикации 26 июля 2023 г.*

Глифосат является популярным гербицидом и часто применяется для десикации культурных растений в целях ускорения их созревания. Применение препаратов на его основе приводит к загрязнению сельскохозяйственной продукции, почвы, поверхностных и подземных вод. Для контроля его остаточного содержания разработана методика, позволяющая определять глифосат и аминометилфосфоновую кислоту (АМФК) без предварительной дериватизации. Методика характеризуется относительно простой и экономичной процедурой пробоподготовки. Из образцов сырья растительного происхождения аналиты извлекают уксуснокислым раствором метанола в воде в присутствии динатриевой соли ЭДТА (ЭДТА- Na_2) и дихлорметана; из образцов воды — в присутствии ЭДТА- Na_2 и уксусной кислоты; из образцов почвы — слабым раствором аммиака. Экстракты очищают методом твердофазной экстракции (ТФЭ) и осаждают белки ацетонитрилом. Диапазон определяемых содержаний глифосата и АМФК в сырье растительного происхождения составил 0,1 – 5,0 мг/кг, в поверхностных и подземных водах — 0,001 – 0,05 мг/л (глифосат) и 0,002 – 0,05 мг/л (АМФК), в почве и почвогрунтах — 0,02 – 0,8 мг/кг (глифосат) и 0,04 – 0,8 мг/кг (АМФК). Значения относительного стандартного отклонения находятся в диапазоне 1,8 – 19,5 % при степени извлечения определяемых соединений от 80,5 до 108,1 %. Достигнутые значения пределов определения (ПО) согласуются с установленными максимально допустимыми уровнями в ТР ТС 015/2011 и СанПиН 1.2.3685–21.

Ключевые слова: глифосат; аминометилфосфоновая кислота; сырье растительного происхождения; почва; вода; ВЭЖХ-МС/МС; анализ.

DIRECT DETERMINATION OF GLYPHOSATE AND ITS METABOLITE IN THE PLANT RAW MATERIAL AND ENVIRONMENTAL OBJECTS BY CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

© Alexander V. Sorokin

The Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality (FGBU “VGNKI”), 5, Zvenigorodskoe shosse, Moscow, 123022, Russia; e-mail: alex_sorokin@list.ru

Received May 11, 2023. Revised July 14, 2023. Accepted July 26, 2023.

Glyphosate is a popular herbicide often used for desiccation of crops. The use of glyphosate-based chemicals leads to the contamination of agricultural products, soils, surface and groundwater. For safety control of raw materials of the plant origin and environmental objects, a technique based on the tandem chromatography-mass-spectrometry was developed to provide for the quantitative determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) without prior derivatization. The technique is characterized by a relatively simple and cost-effective sample preparation procedure. The compounds are extracted from plant raw materials with an acetic acid solution of methanol in water, in the presence of 2-aqueous disodium salt of ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetic acid (EDTA- Na_2) and dichloromethane. Extraction of analytes from water samples is carried out in the presence of EDTA- Na_2 and acetic acid; whereas their extraction from soil samples is carried out with a weak solution of ammonia. The extracts are purified by solid phase extraction (SPE), and proteins are precipitated with acetonitrile. Linear-dynamic ranges of glyphosate and AMPA determination are characterized by calibration curves with correlation coefficients (R) ≥ 0.99 . The working range of glyphosate and AMPA determination in raw materials of plant origin was from 0.1 to 5.0 mg/kg; in surface and ground water from 0.001 to 0.05 mg/liter (glyphosate) and from 0.002 to 0.05 mg/liter (AMPA); in soils from 0.02 to 0.8 mg/kg (glyphosate) and from 0.04 to 0.8 mg/kg (AMPA). The values of the relative standard deviation range from 1.8 to 19.5%, with recovery levels

ranging from 80.5 to 108.1%. The achieved values of the determination limits are consistent with the maximum permissible levels indicated in TR CU 015/2011 and SanPiN 1.2.3685–21.

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

Введение

Глифосат представляет собой соединение глицина и фосфорной кислоты и относится к группе фосфорорганических соединений. В результате ряда биологических процессов в обрабатываемом с/х сырье, почве, поверхностных и подземных водах может накапливаться не только глифосат, но и его метаболит — АМФК. Окончательная точка в вопросе токсичности и канцерогенности данных соединений не поставлена, а глифосат отнесен к группе соединений, «потенциально канцерогенных для человека» [1]. Наиболее полная информация о проблемах, связанных с его воздействием на живые организмы, была опубликована в 2023 г. группой российских специалистов [2]. Основным звеном, загрязняющим пищевую цепочку глифосатом, является сырье растительного происхождения, а основным способом поступления его в ткани — обработка надземных частей растений. Кроме того, глифосат способен накапливаться в почве и может поглощаться корневой системой растений [3, 4]. Это может оказаться критичным при производстве «органической продукции» на территориях, ранее используемых для культивации генетически модифицированных культур или культур, подвергавшихся десикации. Поэтому необходимо контролировать остаточное содержание глифосата в почвах, поверхностных и подземных водах: в РФ установлены максимально допустимые уровни (МДУ/ВМДУ) в растительном и животном сырье, ПДК/ОДК в почве, ПДК/ОДУ в воде водоемов, ПДК/ОБУВ в воздухе (ТР ТС 015/2011, СанПиН 1.2.3685–21).

Глифосат и АМФК определяют методом тандемной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) как в «прямом» варианте (без дериватизации), так и с применением таковой. Для прямого определения глифосата и АМФК обычно используют специализированные хроматографические колонки (цвиттер-ионные, ионообменные и др.), а стадия пробоподготовки относительно проста. Дериватизация позволяет применять хроматографические колонки на основе обращенно-фазового сорбента (C_{18}), однако процедура пробоподготовки значительно сложнее, хотя и удается достичь низких пределов определения и приемлемых метрологических характеристик таких методик. В то время как подход к определению данных соединений после их дериватизации подроб-

но изложен в отечественной научной литературе [5, 6], способы прямого определения глифосата и АМФК в ней практически не описаны. Наиболее обстоятельно прямое определение глифосата и АМФК описывает *QuPpe-PO-Method (UERL-SRM)* — постоянно обновляемое официальное руководство ЕС по определению полярных пестицидов [7]. Одним из недостатков данного руководства является избыточное применение метанола на стадии экстракции. Несмотря на то, что метанол способствует осаждению белков, пептидов и взвешенных частиц образца, вместе с этим снижается полнота извлечения глифосата и АМФК [8], а экстракт насыщается липидами (особенно при анализе масляных культур). Такие экстракты существенно снижают ресурс ионообменных хроматографических колонок. Проводимая далее дисперсионная очистка в сочетании с устранением липидов является недостаточной. На данном этапе экстракт будет на 75 % состоять из смеси метанола с ацетонитрилом, которые не позволят задержаться на сорбенте большинству неполярных компонентов образца, экстрагированных из него ранее 50 %-ным метанолом. Осаждение некоторого количества липидов из экстракта вместе с частью белков и пептидов будет обусловлено исключительно добавлением ацетонитрила. На следующем этапе применяют устройство для ультрафильтрации, которое, как и ряд специфических хроматографических колонок, указанных в *QuPpe-PO-Method*, не является общедоступным. Множество пептидов и большинство липидов имеют относительную молекулярную массу ниже 5 кДа, поэтому целесообразность применения устройства ультрафильтрации находится под вопросом. ПО глифосата и АМФК лежит в диапазоне от 0,02 до 0,2 мг/кг в зависимости от объекта исследования. Интересный подход к прямому определению глифосата в сырье растительного происхождения описан в работе [9], в которой аналит извлекают из образца деионизованной водой с дихлорметаном, избавляясь от липидов. Недостатком описанной методики являются отсутствие подкисления на этапе экстракции и полный отказ от применения метанола и солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (для снижения негативного влияния двухвалентных металлов на полноту извлечения). Это обусловило высокий ПО при анализе масляных культур:

2 мг/кг в соевых бобах. Примененное авторами разведение экстракта ацетонитрилом (вдвое) недостаточно для полного осаждения белков и пептидов. Определение АМФК в данной работе не рассмотрено. Похожая методика для анализа соевых бобов была предложена в работе [10]. Помимо вышеописанных недостатков, можно отметить отказ от очистки экстракта на сорбентах C_{18} либо на смеси дивинилбензола и N-винилпирролидона (HLB), что может приводить к ухудшению формы хроматографических пиков, низким значениям отношения сигнала к шуму и высоким значениям ПО, а также обуславливать другие сложности при работе с растительным сырьем, отличным от соевых бобов. Для осаждения белков авторы работы [10] применяли метанол, который обладает менее выраженным денатурирующим действием, чем ацетонитрил. Достигнутый ПО составил 0,3 и 0,34 мг/кг для глифосата и АМФК соответственно. В целом большинство опубликованных методик не позволяет достичь ПО глифосата и АМФК менее 0,15 мг/кг (по ТР ТС 015/2011) и описывает анализ ограниченного перечня объектов исследования.

Существующие методики прямого определения глифосата и АМФК в воде и почве достаточно просты в реализации. Так, в работе [11] ПО глифосата в воде оказался достаточно высоким — на уровне 0,05 мг/л. В данной методике не устраняли негативное влияние двухвалентных металлов на полноту извлечения глифосата добавкой натриевой соли ЭДТА. Кроме того, применяемый дихлорметан, образует с водой азеотроп (до 2 % дихлорметана в воде) с температурой кипения 38,1 °С. Поэтому центрифугирования и фильтрации для его устранения может быть недостаточно, а дальнейший анализ такого экстракта может негативно сказаться на работе хроматографической колонки. Недостатком другой работы [12] также является отказ от применения солей ЭДТА и подкисления экстракта. Опубликованы работы по анализу почвы методом ВЭЖХ-МС/МС с ПО глифосата и АМФК 0,05 мг/кг [13]; 4 и 13,3 мкг/кг соответственно [14]. В предложенных методиках анализа почв не учтены их видовое разнообразие и возможное мешающее влияние органических компонентов, входящих в их состав, а длительность пробоподготовки слишком велика [13].

Цель данной работы — разработка методики прямого определения глифосата и АМФК, распространяемой на сырье растительного происхождения, почвы и почвогрунты, поверхностные и подземные воды, лишенной перечисленных выше недостатков и реализуемой с использованием относительно доступной хроматографической колонки.

Экспериментальная часть

Реактивы, материалы, оборудование. В работе применяли следующие реактивы и расходные материалы: метанол 99 % (CAS 67-56-1), ацетонитрил 99 % (CAS 75-05-8), муравьиную кислоту 99 % (CAS 64-18-6), дихлорметан хч (CAS 75-09-2), гексан хч (CAS 110-54-3), ацетат аммония 99 % (CAS 631-61-8), формиат аммония 99 % (CAS 540-69-2), дигидрат динатриевой соли ЭДТА (ЭДТА- Na_2) 99 % (CAS 6381-92-6), глифосат (CAS 1071-83-6), АМФК (CAS 1066-51-9), глифосат-2- ^{13}C , ^{15}N , далее ГФ-*Ist* (CAS 285978-24-7), соляную кислоту 37 % (CAS 7647-01-0), гидроксид аммония 25 % (CAS 1336-21-6), уксусную кислоту 99 % (CAS 64-19-7), сорбент Bondesil C_{18} 40 мкм (Agilent, США), устройство для ультрафильтрации Spin-X UF 10000 MWCO (Corning, США), картриджи для ТФЭ марки Oasis HLB с 60 мг сорбента на основе дивинилбензола и N-винилпирролидона объемом 3 мл (Waters, США). Деионизованную воду получали с помощью системы очистки воды Millipore (Merck, Германия). Экстракцию и перемешивание проводили на шейкерах Reax 2 и Reax Control (Heidolph, Германия), концентрирование экстрактов — на модуле Pierce Reacti-Therm III (Thermo, США). Для анализа использовали масс-спектрометр Shimadzu 8060 с хроматографом Nexera X2 (Shimadzu, Япония). Хроматографическое разделение проводили на колонках: ACQUITY UPLC HSS T3 (зерно 1,8 мкм, внутренний диаметр 2,1 мм, длина 100 мм) (Waters, США), Hypersil Gold aQ (зерно 3 мкм, внутренний диаметр 2,1 мм, длина 100 мм) (Thermo, США), Luna Phenyl-Hexyl (зерно 5 мкм, внутренний диаметр 2 мм, длина 150 мм) (Phenomenex, США).

Исходные растворы стандартов с концентрацией 0,5 мг/мл готовили растворением навесок в деионизованной воде. Концентрации соответствующих рабочих смесей составляли 0,1 (C_1), 0,01 (C_2) и 0,001 мг/мл (C_3). Рабочий раствор ГФ-*Ist* (0,1 мг/мл) готовили растворением его навески в деионизованной воде. Для экстракции глифосата и АМФК из растительного сырья использовали смесь деионизованной воды, метанола и уксусной кислоты в объемном соотношении 79/20/1. Раствор ЭДТА- Na_2 готовили растворением 5 г дигидрата в 45 мл деионизованной воды с использованием ультразвуковой бани.

Общая схема экстракции глифосата и АМФК для образцов сырья растительного происхождения. В полипропиленовую пробирку с 2 г гомогенного образца вносили 20 мкл ГФ-*Ist*, добавляли 19 мл раствора для экстракции и 1 мл раствора ЭДТА- Na_2 . Пробирку встряхивали до отслоения навески от стенок и помещали на вертикальный шейкер Reax 2 для экстракции при

Таблица 1. Условия масс-спектрометрического детектирования**Table 1.** Parameters of mass-spectrometric detection

Определяемое соединение	Ион-предшественник, m/z	Дочерние ионы, m/z	Напряжение, В		
			на первом квадруполе Q1	на столкновительной ячейке CE	на третьем квадруполе Q3
Глифосат	168,2	63,05	21	24	14
		80,9	18	14	17
Глифосат ISt	171,05	62,95	15	24	15
АМФК	110,2	79,15	25	27	29
		63,15	25	22	13

Таблица 2. Условия хроматографического разделения**Table 2.** Parameters of chromatographic separation

Время, мин	Подвижная фаза Б, %	Подвижная фаза А, %	Скорость потока, мл/мин
3	2	98	0,45
3,5	100	0	0,45
3,8 — подача потока с колонки в источник масс-спектрометра			
8	95	5	0,45
8,1	2	98	0,45
9,0 — подача потока с колонки в слив			
13	2	98	0,45

средней скорости вращения ротора. Через 20 мин в пробирку вносили 5 мл дихлорметана и продолжали экстракцию еще в течение 15 мин. Пробирку центрифугировали при 4750 мин⁻¹ и 20 °С в течение 20 мин. При необходимости проводили очистку методом твердофазной экстракции — 1 мл экстракта пропускали через сорбент картриджа Oasis HLB, предварительно активированный и уравновешенный по следующей схеме: 2 мл метанола, 2 мл деионизованной воды, 0,7 мл экстракта (в слив). К 1 мл очищенного таким образом экстракта добавляли 2 мл ацетонитрила и перемешивали, после чего центрифугировали при 4750 мин⁻¹ и 4 °С в течение 20 мин. В новую пробирку переносили 2 мл верхнего слоя и концентрировали до 1 мл при 50 °С. Остаток перемешивали на шейкере Reax Control и центрифугировали при 15 000 мин⁻¹ и 4 °С в течение 20 мин. Полученный экстракт использовали для анализа.

Экстракция из образцов воды. В полипропиленовую пробирку вносили 5 мл образца, 10 мкл ГФ-ISt, 50 мкл уксусной кислоты, 0,2 мл раствора ЭДТА-Na₂ и перемешивали на шейкере Reax Control, а затем центрифугировали при 4750 мин⁻¹ и 4 °С в течение 20 мин. Далее проводили очистку на сорбенте картриджа Oasis HLB и последующие манипуляции, как описано выше.

Экстракция из образцов почвогрунтов. В полипропиленовую пробирку помещали 2 г перемолотого образца и вносили 20 мкл ГФ-ISt, добавляли 20 мл 0,1 %-ного раствора гидроксида аммония и проводили экстракцию на вертикальном шейкере Reax 2 в течение 20 мин при средней скорости вращения ротора. Пробирку с содержимым центрифугировали при 4750 мин⁻¹ и 20 °С в течение 20 мин. Далее проводили очистку на сорбенте картриджа Oasis HLB и последующие манипуляции, как описано выше.

Условия хроматографического разделения и детектирования. Определение глифосата и АМФК осуществляли при отрицательной ионизации. Скорость сканирования/задержки составляла 20 мкс; скорость потока газа в камере распыления — 3 л/мин; скорость газа нагрева — 10 л/мин; температура интерфейса — 300 °С; температура линии осушения — 250 °С; температура блока нагревателя источника — 400 °С; скорость газа осушения — 10 л/мин. Другие параметры работы масс-спектрометра соответствовали указанным в табл. 1.

Хроматографическое разделение проводили в градиентном режиме, в качестве подвижных фаз использовали 5 %-ный раствор метанола в деионизованной воде (Б) и смесь метанола с ацетонитрилом в объемном соотношении 7/3 (А). Параметры работы жидкостного хроматографа с колонкой ACQUITY UPLC HSS T3 указаны в табл. 2. При проведении хроматографического разделения в термостате поддерживали температуру 35 °С. Объем вводимой пробы составлял 10 мкл; температура в отсеке устройства ввода проб — 15 °С. Ориентировочное время выхода определяемых соединений: глифосат (ГФ-ISt) — 4,3 мин, АМФК — 4,4 мин.

Обсуждение результатов

Выбор способа детектирования. Провели актуализацию перечня дочерних ионов глифосата и АМФК для конкретного детектора. Для глифосата ($m/z = 168,2$) были найдены ионы (в порядке снижения интенсивности их сигналов): m/z

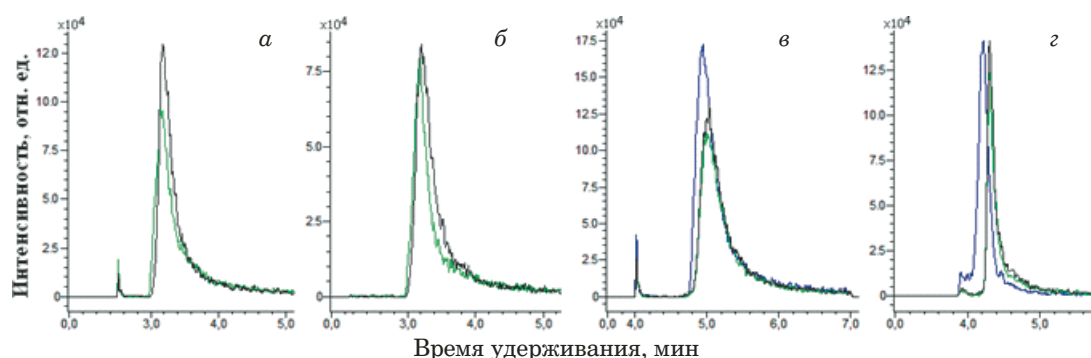


Рис. 1. Масс-хроматограммы глифосата и АМФК, полученные на различных хроматографических колонках: *a* — Hypersil Gold aQ; *б* — Luna Phenyl-Hexyl; *в* — ACQUITY UPLC HSS T3; *г* — ACQUITY UPLC HSS T3 (после доработки градиента)

Fig. 1. Mass-chromatograms of glyphosate and AMPA obtained on various chromatographic columns: *a* — Hypersil Gold aQ; *b* — Luna Phenyl-Hexyl; *c* — ACQUITY UPLC HSS T3; *d* — ACQUITY UPLC HSS T3 (after gradient modification)

78,9 > 63,05 > 80,9 > 150,1 > 124,02. Ион с $m/z = 63,05$ был использован для количественного анализа, так как для него соотношение сигнал/шум было минимальным. Ион с $m/z = 80,9$ был выбран в качестве подтверждающего. Остальные ионы могли использоваться для подтверждения при содержании глифосата больше второго или третьего градуировочного уровня. Для АМФК было найдено два дочерних иона с $m/z = 79,15$ и $63,15$, сигналы которых были свободны от мешающих влияний и имели близкие интенсивности.

В ряде работ для разделения глифосата и АМФК применяли хроматографическую колонку ACQUITY UPLC HSS T3 [15–18]. Первые две работы описывают определение глифосата после дериватизации, а в третьей [17] данную хроматографическую колонку отбраковывают, так как авторы сообщают о выходе АМФК в области мертвого объема колонки. В работе [18] описано определение глифосата и АМФК в воде, однако времена удерживания данных соединений составляли менее 0,5 мин. Следует понимать, что подход к хроматографическому разделению глифосата и АМФК на подобной колонке существенно отличается от подхода к разделению на колонках C_{18} . Вместо градиентного элюирования, начинающегося сразу после ввода образца, целесообразно ввести в программу изократический участок, формируемый органическим растворителем с низкой элюирующей способностью. Время выхода определяемых соединений будет отодвигаться до момента подачи подвижной фазы на основе деионизованной воды. До этого момента рекомендуется направлять поток с колонки в обход источника масс-спектрометра — в слив. Это существенно снизит вероятность загрязнения источника неудерживающимися компонентами образца.

Подбор оптимальной хроматографической колонки и параметров элюирования осуществляли при вводе экстракта гомогената образца бобов сои с добавкой глифосата и АМФК на уровне 1 мг/кг, приготовленного по приведенной ниже схеме. К 4 г молотой сои добавляли 40 мкл раствора C_1 , экстрагировали 20 мл деионизованной воды с 130 мкл соляной кислоты и центрифугировали. Аликвоту верхнего слоя очищали на сорбенте картриджа Oasis HLB. К 1 мл очищенной аликвоты прибавляли 2 мл метанола, осаждали белки и пептиды центрифугированием при 4 °C, затем аликвоту использовали для анализа. Оценивали абсолютную интенсивность сигнала и форму хроматографических пиков (рис. 1).

Первоначально форма хроматографических пиков была наилучшей при использовании колонки Hypersil Gold aQ, однако после доработки схемы пробоподготовки и градиента окончательный выбор был остановлен на колонке ACQUITY UPLC HSS T3 (см. рис. 1, *г*). Условия хроматографического разделения на перечисленных выше колонках представлены в табл. 3. Было установлено, что при применении популярных для отрицательного режима ионизации добавок в подвижную фазу (Б) происходит общее снижение интенсивности аналитического сигнала. Для этого готовили несколько подвижных фаз (Б) на основе 5 %-ного метанола в деионизованной воде с добавками водного раствора аммиака (до 0,025 %), муравьиной кислоты (до 0,2 %), ацетата аммония (до 5 ммоль/л) (рис. 2).

Анализ сырья растительного происхождения. Основной задачей при анализе растительного сырья было получение экстрактов, в которых можно было бы определять глифосат и АМФК на максимально низком уровне содержаний в широком спектре объектов исследования, с минимальным содержанием компонентов, загрязняющих хромато-масс-спектрометр.

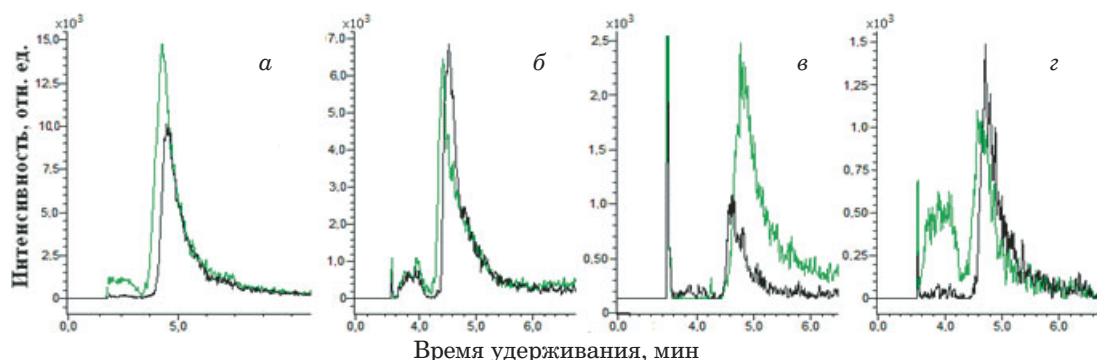


Рис. 2. Масс-хроматограммы глифосата и АМФК с различными добавками в подвижную фазу: *a* — без добавок; *б* — 0,025 %-ный водный раствор аммиака; *в* — 0,2 %-ная муравьиная кислота; *г* — 5 мМ раствор ацетат аммония

Fig. 2. Mass-chromatograms of glyphosate and AMPA with various additives in mobile phase: *a* — without additives; *b* — 0.025% aqueous ammonia solution; *c* — 0.2% formic acid; *d* — 5 mM ammonium acetate solution

Первоначальная схема пробоподготовки оказалась неработоспособной при переходе от молотой сои к другим объектам исследования (горох, пшеница, гречка, рис, чай и др.). На уровне ПО аналитический сигнал был низким, хроматографические пики — широкими с асимметрией заднего фронта, переходящими в фон на уровне 1/2 – 1/3 высоты. Для уменьшения влияния компонентов образца на аналитический сигнал массу навески уменьшили вдвое, объем экстрагента составлял 20 мл. На стадии оптимизации способа экстракции рассматривали следующие варианты экстрагентов и добавок в них: № 1 — 0,08 М соляная кислота с 4 мл дихлорметана; № 2 — 1 %-ная уксусная кислота с 1 мл 10 %-ного раствора ЭДТА- Na_2 и 4 мл дихлорметана; № 3 — смесь 10 %-ного метанола с добавкой до 1 % уксусной кислоты с 1 мл 10 %-ного раствора ЭДТА- Na_2 и 4 мл дихлорметана; № 4 — смесь 20 %-ного метанола с добавкой до 1 % уксусной кислоты с 1 мл 10 %-ного раствора ЭДТА- Na_2 и 4 мл дихлорметана; № 5 — смесь 20 %-ного метанола с добавкой до 1 % уксусной кислоты с 4 мл дихлорметана; № 6 — смесь 20 %-ного метанола с добавкой до 1 % уксусной кислоты с 1 мл 10 %-ного раствора ЭДТА- Na_2 .

После экстракции и центрифугирования проводили очистку на сорбенте картриджа Oasis

HLB, осаждение белков и пептидов ацетонитрилом, центрифугирование и концентрирование экстракта при 50 °С. Сопоставимые результаты были получены при применении экстрагентов № 3, 4 и 6, однако наиболее чистым экстрактом был № 4 (рис. 3). Несмотря на то, что присутствие дихлорметана при экстракции, видимо, снижает растворимость глифосата (азеотроп дихлорметана с водой), его применение оправдано для устранения липидов и лучшего разделения фаз при работе со сложными объектами исследования и маслянистыми культурами. Был также подобран объем ацетонитрила для осаждения белков и пептидов из экстракта с минимальными потерями глифосата и АМФК: 2 мл на 1 мл экстракта. Вместо дихлорметана для обезжиривания допустимо применять гексан в том же объеме, однако при этом после центрифугирования органический слой окажется над экстрактом.

После выбора способа экстракции оценивали целесообразность применения очистки на сорбенте картриджа Oasis HLB и сорбенте Bondesil C_{18} (навеска 0,5 г на картридж). Для этого экстракт образца делили на три части. Для первой части осуществляли пробоподготовку в соответствии с полным протоколом (с Oasis HLB); вторую часть очищали с помощью Bondesil C_{18} ; третья часть не подлежала очистке на сорбентах

Таблица 3. Условия хроматографического разделения смеси глифосата и АМФК на различных колонках

Table 3. Parameters of chromatographic separation of glyphosate and AMPA mixture on different columns

Наименование колонки	Подвижные фазы	Программа разделения
Hypersil Gold aQ	А — ацетонитрил Б — 15 %-ный метанол	До 2 мин — 85 % А, к 2,5 мин — к 100 % Б, до 7 мин — 100 % Б, в 7,1 мин — 100 % А до 14 (16 для Luna Phenyl-Hexyl) мин — 100 % А (скорость потока — 0,5 (0,6 для Luna Phenyl-Hexyl) мл/мин, 30 °С)
Luna Phenyl-Hexyl	А — ацетонитрил Б — 20 %-ный метанол	
ACQUITY UPLC HSS T3 (рис. 1, в)	А — 50 %-ный метанол в ацетонитриле Б — 20 %-ный метанол	До 3 мин — 100 % А, к 4 мин — к 100 % Б, до 10 мин — 100 % Б, в 10,1 мин — 100 % А, до 17 мин — 100 % А (скорость потока — 0,45 мл/мин, 30 °С)

(проводили осаждение компонентов образца ацетонитрилом и дальнейшие манипуляции, как описано выше). Протокол активации и уравнивания картриджа Oasis HLB изложен выше. Активацию и уравнивание картриджа с сорбентом Bondesil C₁₈ проводили 4 мл метанола, 4 мл деионизованной воды и 2 мл экстракта — в слив. В результате эксперимента было установлено, что применение картриджа Oasis HLB с 60 мг сорбента позволяет получать наиболее чистые экстракты с максимальными сигналами глифосата и АМФК. При отсутствии картриджа Oasis HLB очистку можно проводить и на сорбенте Bondesil C₁₈, разница между полученными результатами незначительна. Потери при отказе от дополнительной очистки зависят от объекта исследования, например, для сои, гречки, льна и кукурузы они составляют 2–3, 4–7 и 11–12 % соответственно, в то время как для гороха, киноа, чечевицы, овса и др. — меньше 2 %. Следует отметить, что для экстрактов, прошедших очистку, форма хроматографических пиков определяемых соединений была лучше, а значения отношения сигнала к шуму (*S/N*) для вторых дочерних ионов — выше. В целом применение дополнительной очистки продлевает срок службы хроматографической колонки и целесообразно при использовании масс-спектрометров с низкопроизводительными ионными источниками, а также при анализе таких объектов, как чай (все виды), почва и почвогрунты, загрязненные поверхностные воды и комбикорма на основе сырья растительного происхождения. Результаты анализа различных объектов с добавкой глифосата 0,1 мг/кг представлены в табл. 4 (результаты были рассчитаны по градуировочной зависимости, построенной для молотой сои без дополнительной очистки экстракта).

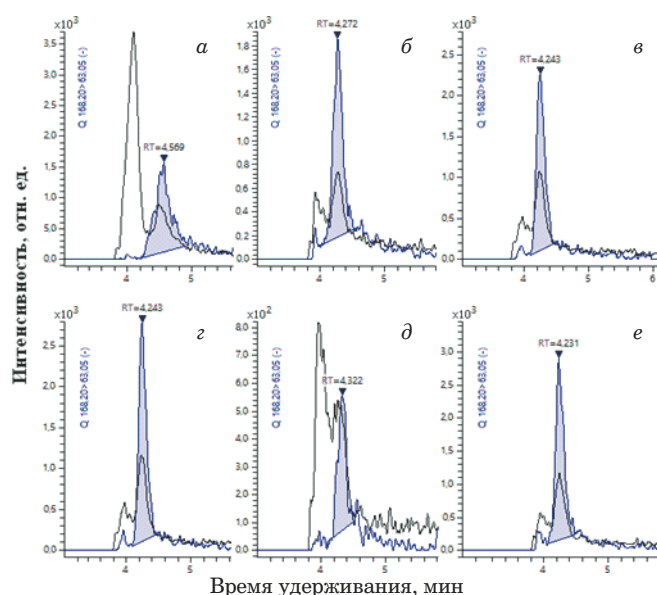


Рис. 3. Масс-хроматограммы дочерних ионов глифосата при различных способах экстракции на уровне 0,1 мг/кг: а — соляная кислота и дихлорметан; б — уксусная кислота, ЭДТА-Na₂ и дихлорметан; в — 10 %-ный метанол, уксусная кислота, ЭДТА-Na₂ и дихлорметан; г — 20 %-ный метанол, уксусная кислота, ЭДТА-Na₂ и дихлорметан; д — 20 %-ный метанол, уксусная кислота и дихлорметан; е — 20 %-ный метанол, уксусная кислота и ЭДТА-Na₂

Fig. 3. Mass-chromatograms of glyphosate product ions obtained for different ways of the extraction at a level of 0.1 mg/kg: а — HCl with dichloromethane; б — acetic acid, EDTA-Na₂ and dichloromethane; в — 10% methanol, acetic acid, EDTA-Na₂ and dichloromethane; г — 20% methanol, acetic acid, EDTA-Na₂ and dichloromethane; д — 20% methanol, acetic acid and dichloromethane; е — 20% methanol, acetic acid and EDTA-Na₂

Анализ чая и комбикормов. Предлагаемая методика позволяет проводить количественный анализ чая и ряда комбикормов. При этом в ходе пробоподготовки чая дихлорметан не применяют, а очистка экстракта на картридже Oasis HLB

Таблица 4. Сравнение площадей пиков глифосата с очисткой на Oasis HLB и без нее

Table 4. Comparison of peak areas of glyphosate cleaned on an Oasis HLB and “zero-SPE” cleanup

Название образца (лат.)	Площадь, отн. ед. (Oasis HLB)	Площадь, отн. ед. (без очистки)	Результат анализа, мг/кг
Соя (<i>Glycine max</i>)	22 480	21 943	0,100
Горох (<i>Pisum sativum</i>)	31 376	31 387	0,104
Чиа (<i>Salvia hispanica</i>)	39 586	43 176	0,109
Киноа (<i>Chenopodium quinoa</i>)	16 857	16 724	0,091
Лен (<i>Linum usitatissimum</i>)	25 097	23 387	0,090
Овес (<i>Avena sativa</i>)	39 349	39 829	0,082
Рис (<i>Oryza sativa</i>)	74 251	72 891	0,086
Пшеница (<i>Triticum aestivum</i>)	56 061	57 898	0,109
Ячмень (<i>Hordeum vulgare</i>)	40 967	40 457	0,078
Кукуруза (<i>Zea mays</i>)	59 220	52 395	0,079
Гречка (<i>Fagopyrum esculentum</i>)	32 678	31 419	0,092
Чечевица (<i>Lens culinaris</i>)	33 217	33 022	0,106

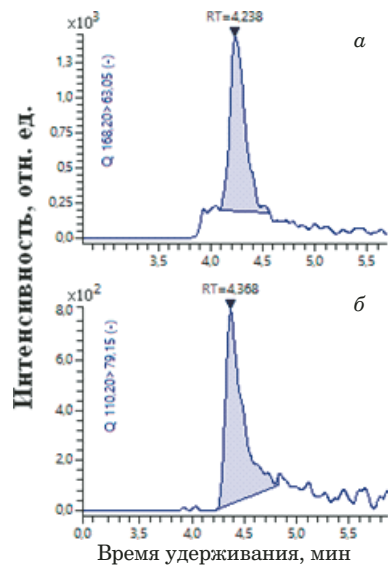


Рис. 4. Масс-хроматограммы экстракта образца чая с добавкой 0,1 мг/кг глифосата (а) и АМФК (б)

Fig. 4. Mass-chromatograms of tea sample extract with additives of 0.1 mg/kg of glyphosate (a) and AMPA (b)

является обязательной для устранения содержащихся в экстракте естественных красителей, дубильных веществ, полифенолов и сохранения ПО на уровне 0,1 мг/кг. Получаемые градуировочные зависимости для определения глифосата и АМФК, построенные на основе добавок рабочих растворов в образцы чайного листа, имеют вид: $y = 0,8311420x - 0,003157974$ и $y = 0,7458113x - 0,006998737$ ($R \geq 0,99$) соответственно. Масс-хроматограммы глифосата и АМФК показаны на рис. 4.

Возможность анализа комбикормов была оценена с использованием шести различных образцов. В большинстве случаев был достигнут ПО, равный 0,1 мг/кг для обоих соединений при значении $S/N \geq 10$. Однако в образцах, содержащих минеральные компоненты, отмечалось сильное подавление сигнала АМФК (рис. 5), поэтому для

Таблица 5. Результаты анализа образцов сои с естественным уровнем загрязнения глифосатом и АМФК, полученные с использованием разных методик

Table 5. Comparison of the results of analysis of soybean samples with natural levels of contamination with glyphosate and AMPA obtained by different methods

Номер образца	Без очистки на Oasis HLB	С очисткой на Oasis HLB	МУ А-1/043
Глифосат, мг/кг			
175	2,67	2,54	2,25
176	1,02	0,97	0,90
179	1,23	1,28	1,14
181	1,67	1,68	1,44
АМФК, мг/кг			
175	1,76	1,82	1,62
176	1,07	0,99	0,77
179	1,28	1,32	1,43
181	1,47	1,44	1,59

таких объектов данная методика неприемлема. При анализе образцов кормов применяли полный протокол пробоподготовки с дихлорметаном и очисткой на картридже Oasis HLB.

Сравнение разработанного подхода с литературными данными. Сравнивали воспроизводимость результатов анализа по данной методике с полученными по официальной методике, используемой в рутинной лабораторной практике — МУ А-1/043 «Методические указания по определению глифосата и продуктов его метаболизма в кормах и кормовом сырье» (ФР.1.31.2023.45591), основанной на предварительной дериватизации глифосата и АМФК [5]. В качестве образцов для проведения исследования использовали молотую сою с естественным уровнем загрязнения, поступившую в лабораторию в рамках контроля безопасности импортируемого в 2023 г. сырья. Результаты сравнения представлены в табл. 5.

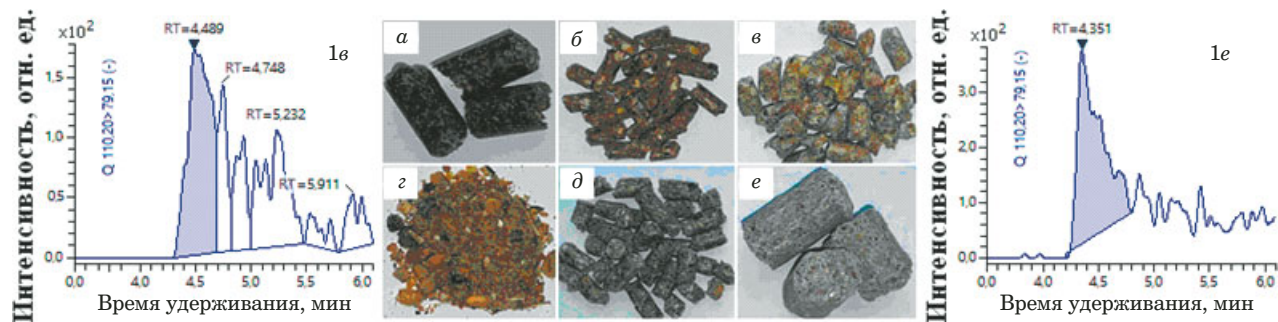


Рис. 5. Виды комбикормов, проанализированных в данной работе (а – е) с добавкой 0,1 мг/кг АМФК и масс-хроматограммы образцов в и е (1в, 1е) с пиком АМФК

Fig. 5. Various types of the feed-stuff analyzed in this study (a – f) at 0.1 mg/kg AMPA spike level and mass-chromatograms of samples c and e (1c, 1e) with AMPA peak

Применительно к приведенному в данной работе способу детектирования с применением хроматографической колонки ACQUITY UPLC HSS T3 была проверена работоспособность методики ЕС [7]. Для этого в 5 г молотой сои, не содержащей глифосата и АМФК, вносили 50 мкл раствора C_2 , проводили экстракцию и остальную пробоподготовку по прописи *QuPPE-PO-Method* с небольшими модификациями. Вместо соли ЭДТА- Na_4 использовали ЭДТА- Na_2 из-за ее доступности и доказанной эффективности в отношении связывания двухзарядных ионов металлов. Вместо устройства ультрафильтрации на 5 кДа использовали устройство на 10 кДа. Полученный после пробоподготовки экстракт не анализировали сразу, как указано в прописи, а смешивали с ацетонитрилом в соотношении 1/1; при этом происходило обильное образование взвешенных частиц. Полученную смесь центрифугировали для разделения фаз и только после этого анализировали. Установлено, что методика ЕС не является оптимальной для определения глифосата и АМФК на уровне 0,1 мг/кг в имеющихся условиях, а получаемые таким образом экстракты требуют дополнительной очистки или изменения условий экстракции (рис. 6).

Анализ воды и почвы (почвогрунтов). Глифосат и АМФК извлекали из образцов воды, отобранных из прудов в период активного снеготаяния. Для этого к 5 мл образца добавляли 10 мкл ГФ-ISt, 5 мкл раствора СЗ и перемешивали. Рассматривали три способа, обеспечивающих максимальное извлечение и очистку экстракта от примесей (рис. 7):

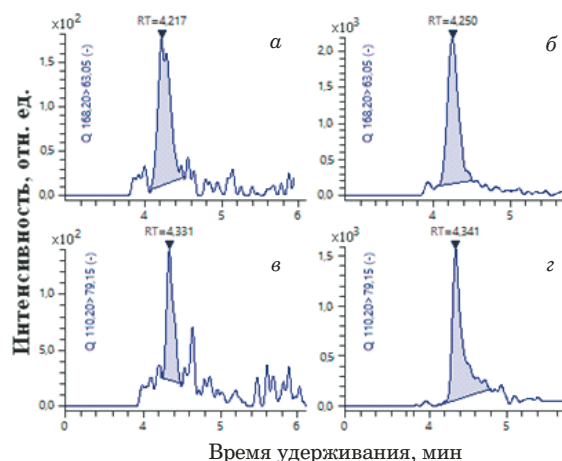


Рис. 6. Масс-хроматограммы экстракта образца молотой сои после пробоподготовки в соответствии с *QuPPE-PO-Method* (а) и после очистки на Oasis HLB (б)

Fig. 6. Mass-chromatograms of ground soybean sample extract after sample preparation according to *QuPPE-PO-Method* (a) and after purification on Oasis HLB (b)

№ 1 — центрифугирование при 4750 мин⁻¹ и 20 °С, очистка на Oasis HLB, смешивание образца с ацетонитрилом в соотношении 1/2, центрифугирование при 4750 мин⁻¹ и 4 °С, концентрирование 2 мл экстракта вдвое, финальное центрифугирование при 15 000 мин⁻¹ и 4 °С;

№ 2 — добавление перед первым центрифугированием 5 мкл 25 %-ного раствора аммиака, дальнейшая пробоподготовка — как в способе № 1;

№ 3 — добавление перед первым центрифугированием 50 мкл уксусной кислоты и 0,2 мл 10 %-ного раствора ЭДТА- Na_2 , дальнейшая пробоподготовка — как в способе № 1.

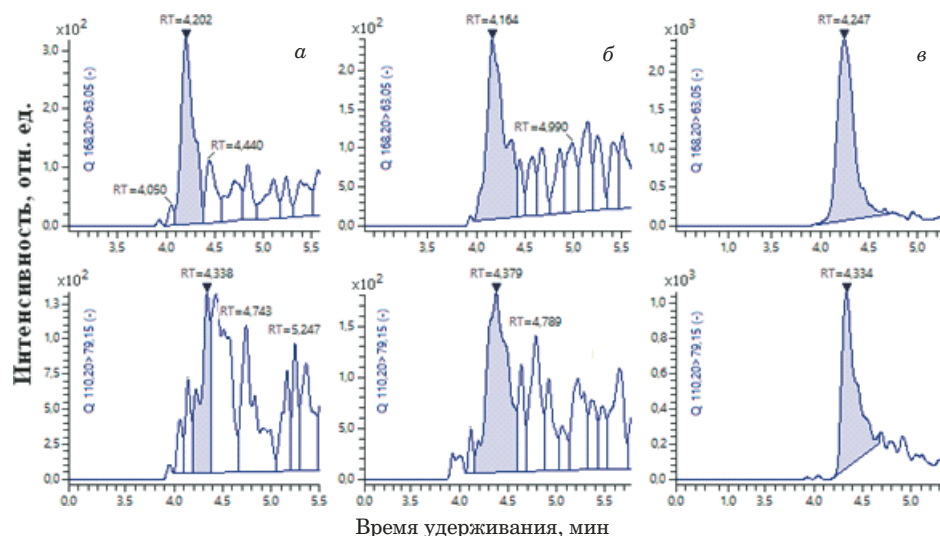


Рис. 7. Масс-хроматограммы образцов воды, полученных при различных способах экстракции глифосата (ГФ) и АМФК: а — экстракция без добавок; б — добавка раствора аммиака; в — добавка уксусной кислоты и ЭДТА- Na_2

Fig. 7. Mass-chromatograms of water samples after different modes of glyphosate and AMPA extraction: а — without any additives; б — with ammonia solution; в — with acetic acid and EDTA- Na_2

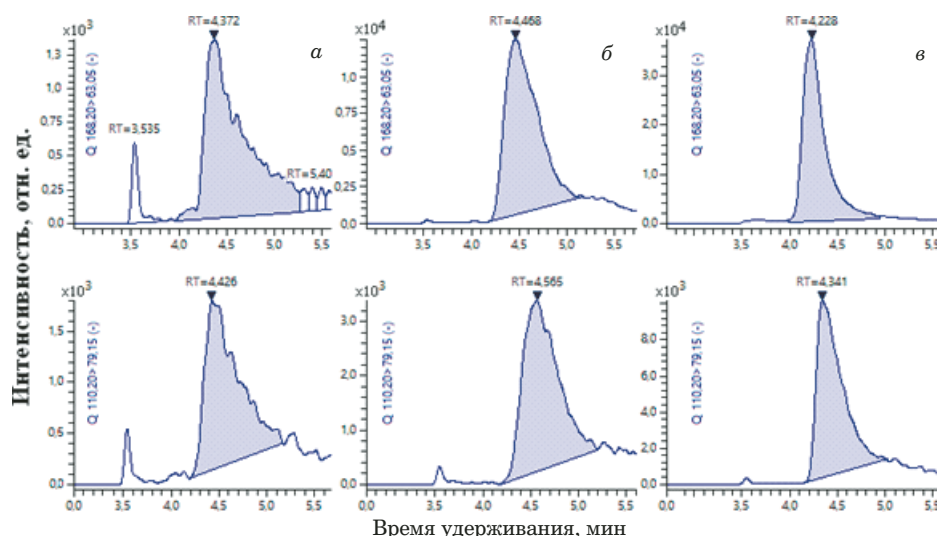


Рис. 8. Масс-хроматограммы образцов почвы, полученные при различных способах экстракции глифосата (ГФ) и АМФК на уровне 0,05 мг/кг: а — с уксусной кислотой; б — с уксусной кислотой и ЭДТА- Na_2 ; в — с раствором аммиака

Fig. 8. Mass-chromatograms of soil samples after different modes of glyphosate and AMPA extraction at a level of 0.05 mg/kg: а — with acetic acid; б — with acetic acid EDTA- Na_2 ; в — with ammonia solution

Способ № 3 лег в основу методики анализа воды. Увеличение вносимого объема раствора ЭДТА- Na_2 до 0,25 – 0,3 мл приводило к увеличению интенсивности сигнала глифосата и, напротив, к подавлению сигнала АМФК.

Извлечение глифосата и АМФК из почвы и почвогрунтов исследовали при анализе образца гумусового горизонта дерново-подзолистой почвы, который был предварительно высушен при 80 °C и усреднен с применением аналитических сит. К 2 г образца добавляли 20 мкл ГФ-ISt, 10 мкл раствора C_2 и перемешивали. Рассматривали три способа пробоподготовки данного образца:

№ 1 — экстракция 20 мл 1 %-ной уксусной кислоты, центрифугирование при 4750 мин⁻¹ и 20 °C, очистка на Oasis HLB, смешивание с ацетонитрилом в соотношении 1/2, центрифугирование при 4750 мин⁻¹ и 4 °C, концентрирование 2 мл экстракта вдвое, финальное центрифугирование при 15 000 мин⁻¹ и 4 °C;

№ 2 — экстракция 19 мл 1 %-ной уксусной кислоты с 1 мл ЭДТА- Na_2 , дальнейшая пробоподготовка — как в способе № 1;

№ 3 — экстракция 20 мл 0,1 %-ного раствора аммиака, дальнейшая пробоподготовка — как в способе № 1.

Способ № 3 лег в основу методики анализа почв как наиболее эффективный и позволяющий определять глифосат и АМФК от 0,02 и 0,04 мг/кг соответственно. Увеличение содержания аммиака в два раза приводило к ухудшению формы хроматографических пиков определяемых соединений. Применение экстрагирующего раствора на основе метанола, а также уменьшение объема

экстрагирующего раствора или увеличение навески образца не давали преимуществ по сравнению с выбранным протоколом (рис. 8).

Методика была апробирована при анализе таких видов почв (почвогрунтов), как суглинок, чернозем, почвогрунт парковой зоны (с песком мелкой фракции), почвогрунт на основе дерново-подзолистой почвы (средний и слабый подзол), почвогрунт на основе дерново-подзолистой почвы (грунтово-слабоглееватой). Были достигнуты ПО 0,02 и 0,04 мг/кг для глифосата и АМФК соответственно. Проверили возможность анализа донных отложений на основе листового опада (перегноя) и почвогрунта парковой зоны (нарушенная дерново-подзолистая), а также сапропеля. В первом случае возможно определение глифосата на уровне ПО, однако сигнал АМФК был слабо выражен, хроматографический пик имел асимметрию заднего фронта. Во втором случае анализ в имеющихся условиях невозможен из-за сильного подавления сигнала компонентами образца.

Применение пластиковых или стеклянных расходных материалов. В ходе разработки методики была проверена гипотеза, согласно которой глифосат способен связываться с активными центрами стекла посуды, используемой на различных этапах пробоподготовки [19]. Для этого готовили образцы молотой сои и почвы с добавкой определяемых соединений на уровне ПО. Пробоподготовку проводили в соответствии с протоколами максимальной очистки, как указано выше. Очищенные экстракты делили на две равные части, одну из которых переносили в флакон с полипропиленовой вставкой, вторую — в

стеклянную вials без вставки. Обе части экстракта параллельно проанализировали в соответствии с методикой на 1-й, 3-й, 4-й и 5-й дни с момента приготовления. Хранение осуществляли в устройстве ввода проб при 15 °С. Оценивали изменение площадей пиков относительно результатов, полученных в первый день (в %), интенсивность сигнала и форму пиков. В экстрактах из стеклянных виал интенсивность аналитического сигнала была выше, в среднем — на 10 (соя) – 20 (почва) %, что было обусловлено общим повышенным уровнем фона. Форма хроматографических пиков глифосата на протяжении всего эксперимента была удовлетворительной вне зависимости от вида экстракта и способа хранения. В экстрактах, находящихся в стеклянных виалах, наблюдалась асимметрия заднего фронта пика АМФК: на уровне 15 – 20 % высоты в случае сои и на уровне 60 % высоты в случае почвы. Поэтому применение вставок из полипропилена является обязательным при анализе почв и почвогрунтов и рекомендуемым при анализе растительного сырья (в случае необходимости хранения экстрактов более суток перед анализом). Общий характер изменения площадей пиков (содержания) глифосата во времени иллюстрирует рис. 9.

Апробация методики. Проводили апробацию полного протокола пробоподготовки для сырья растительного происхождения (молотая соя), воды, почвы (дерново-подзолистая, средний и слабый подзол). Для молотой сои проводили один эксперимент с использованием чистого образца (бланк), шести образцов для построения градуировочной зависимости, двух образцов контроля качества (QC) и 24 «неизвестных» образцов с добавками, соответствующими трем уровням градуировочной зависимости (по 8 образцов

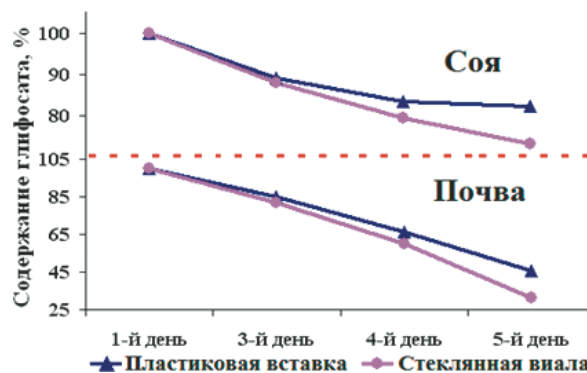


Рис. 9. Изменение содержания глифосата в экстрактах при хранении в стеклянной и пластиковой посуде

Fig. 9. Change in the glyphosate content in soybean and soil extracts, when stored in glass and plastic ware

на уровень). Для воды и почвы количество «неизвестных» образцов было увеличено до 32 из-за необходимости получения данных на уровне ПО АМФК (2ПО_{глифосата}). Рабочие диапазоны градуировочных зависимостей для сырья растительного происхождения — 0,1 – 5,0 мг/кг; для почвы — 0,02/0,04 (АМФК) — 0,8 мг/кг; для воды — 0,001/0,002 (АМФК) — 0,05 мг/л. В образцы сои вводили следующие добавки рабочих растворов: C₂ — 20 мкл; C₁ — 20, 100 мкл (что соответствовало 0,1/1,0/5,0 мг/кг); ГФ-Ist — 20 мкл. В образцы почвы вводили добавки рабочих растворов C₃ — 40, 80 мкл; C₂ — 40, 160 мкл (что соответствовало 0,02/0,04/0,2/0,8 мг/кг); ГФ-Ist — 20 мкл, в образцы воды — C₃ — 5, 10, 50 мкл; C₂ — 25 мкл (что соответствовало 0,001/0,002/0,01/0,05 мг/л); ГФ-Ist — 10 мкл. Для всех объектов исследования подтверждена возможность получения линейных градуировочных зависимостей в указанных диапазонах со значениями коэффициентов корреляции $R \geq 0,99$. Полученные значения пра-

Таблица 6. Результаты апробации разработанной методики ($n = 8$; $P = 0,95$)

Table 6. Approbation of the developed method ($n = 8$; $P = 0.95$)

	Глифосат				АМФК			
	Добавка, мг/кг	$\bar{x} \pm \Delta$, мг/кг	S_r , %	Recovery, %	Добавка, мг/кг	$\bar{x} \pm \Delta$, мг/кг	S_r , %	Recovery, %
Сырье растительного происхождения (молотая соя)	0,1	0,11 ± 0,01	10,9	106,0	0,1	0,08 ± 0,01	7,5	80,5
	1,0	1,01 ± 0,02	2,6	101,1	1,0	1,01 ± 0,03	4,0	100,6
	5,0	5,09 ± 0,09	2,4	101,8	5,0	5,17 ± 0,06	1,8	103,3
Почва	0,02	0,020 ± 0,002	1,5	98,0	0,04	0,04 ± 0,01	19,5	96,8
	0,2	0,20 ± 0,01	10,3	99,5	0,2	0,20 ± 0,02	16,3	101,5
	0,8	0,78 ± 0,04	8,2	97,8	0,8	0,87 ± 0,04	7,2	108,1
Вода*	0,001	0,00094 ± 0,00008	12,1	93,5	0,002	0,0021 ± 0,0002	16,1	105,0
	0,01	0,0102 ± 0,0002	11,0	101,7	0,01	0,0096 ± 0,0009	13,8	96,7
	0,05	0,051 ± 0,003	7,3	102,2	0,05	0,051 ± 0,004	10,5	102,2

* Результаты приведены в мг/л.

вильности не превышали $\pm 20\%$ от установленного значения. Разброс результатов анализа образцов QC был не более 15% от исходного значения. Полученные значения относительного стандартного отклонения (S_r), среднего ($\bar{x}$), стандартного отклонения (S) и степени извлечения (Recovery) приведены в табл. 6. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод об эффективности разработанного протокола пробоподготовки, а методику на его основе можно рекомендовать к валидации и аттестации для последующего применения в рутинной лабораторной практике.

Заключение

Разработанная методика позволяет определять глифосат и АМФК в широком спектре объектов исследования, существенно экономя время анализа и расходные материалы по сравнению с методиками с предварительной дериватизацией. Методика предназначена для организаций, профессионально занимающихся контролем безопасности сельскохозяйственной продукции и объектов окружающей среды. Проведенная апробация и проверка работоспособности на различных объектах исследования позволяют считать данную методику универсальной, позволяющей получать достаточно воспроизводимые результаты анализа.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Guyton K. Z., Loomis D., Grosse Y., et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate / *Lancet Oncol.* 2015. Vol. 16. N 5. P. 490 – 491. DOI: 10.1016/S1470-2045(15)70134-8
2. Hishov A. S., Makarov D. A., Kish L. K. Toxic properties and maximum residue levels of glyphosate in food and feed products / *J. Agric. Environ.* 2023. N 3(31) [in Russian]. DOI: 10.23649/jae.2023.31.3.002
3. Kanissery R., Gairhe B., Kadyampakeni D., et al. Glyphosate: Its Environmental Persistence and Impact on Crop Health and Nutrition / *Plants*. 2019. Vol. 8. N 11. P. 499. DOI: 10.3390/plants8110499
4. Saunders L. E., Pezeshki R. Glyphosate in Runoff Waters and in the Root-Zone: A Review / *Toxics*. 2015. Vol. 3. N 4. P. 462 – 480. DOI: 10.3390/toxics3040462
5. Sorokin A. V. Determination of Glyphosate, Its Metabolite, and Glufosinate in Products of Plant Origin by Chromatography-Mass Spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 1. P. 96 – 104. DOI: 10.1134/S1061934822120140
6. Sorokin A. V., Tretyakov A. V., Kish L. K. Selective method for quantitative determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in animal products using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLS-MS/MS) / *Industr. Lab. Diagn. Mater.* 2023. Vol. 89. N 2 (Part I). P. 13 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-13-22
7. Anastassiades M., Wachtler A. K., Kolberg D. I., et al. Quick Method for the Analysis of Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC- or ICMS/MS Measurement — I. Food of Plant Origin (QuPPE-PO-Method). Version 12. — <https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl/article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN> (accessed 10.05.2023).
8. Sorokin A. V. Monitoring the safety of plant raw materials when using glyphosate at the growing stage / *Kontrol' Kachestva Prod.* 2023. N 3. P. 49 – 54 [in Russian]. DOI: 10.35400/2541-9900-2023-03-49-54
9. Botero-Coy A. M., Ibáñez M., Sancho J. V., et al. Direct liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of underivatized glyphosate in rice, maize and soybean / *J. Chromatogr. A*. 2013. Vol. 1313. P. 157 – 165. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.07.037
10. Helio A. M.-J., Daniel T. L., Alexandre Y. W., et al. An alternative and fast method for determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) residues in soybean using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry / *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 23. N 7. P. 1029 – 1034. DOI: 10.1002/rcm.3960
11. Li X., Xu J., Jiang Y., et al. Hydrophilic-interaction liquid chromatography (HILIC) with dad and mass spectroscopic detection for direct analysis of glyphosate and glufosinate residues and for product quality control / *Acta Chromatogr.* 2009. Vol. 21. N 4. P. 559 – 576. DOI: 10.1556/achrom.21.2009.4.4
12. Guo H., Gao Y., Guo D., et al. Sensitive, rapid and non-derivatized determination of glyphosate, glufosinate, bialaphos and metabolites in surface water by LC-MS/MS / *SN Appl. Sci.* 2019. Vol. 1. 305. DOI: 10.1007/s42452-019-0306-x
13. Zhang P., Rose M., Van Zwieten L. Direct Determination of Glyphosate and its Metabolite AMPA in Soil Using Mixed-Mode Solid-Phase Purification and LC-MS/MS Determination on a Hypercarb Column / *J. AOAC Int.* 2019. Vol. 102. N 3. P. 952 – 965. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0287
14. Ping H., Zhao F., Li C., et al. Rapid and simultaneous determination of glyphosate, glufosinate, and their metabolites in soil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / *Chin. J. Chromatogr.* 2022. Vol. 40. N 3. P. 273 – 280. DOI: 10.3724/SPJ.1123.2021.08005
15. Zhang Y., Dang Y., Lin X., et al. Determination of glyphosate and glufosinate in corn using multi-walled carbon nanotubes followed by ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2020. Vol. 1619. 460939. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.460939
16. Wumbei A., Goeteyn L., Lopez E., et al. Glyphosate in yam from Ghana / *Food Addit. Contam.: Part B*. 2019. Vol. 12. N 4. P. 231 – 235. DOI: 10.1080/19393210.2019.1609098
17. Hongyue G., Leah S. R., Chad E. W., et al. Direct and sensitive determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samples by high performance liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1443. P. 93 – 100. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.03.020
18. Bo P., Lei J., Bingjie W., et al. Determination of glyphosate and its main metabolite aminomethyl phosphonic acid in water by two methods: direct injection and pre-column derivatization / *J. Nanjing Agric. Univ.* 2020. Vol. 43. N 5. P. 853 – 861. DOI: 10.7685/jnau.201911031
19. Goscinnny S., Unterluggauer H., Aldrian J., et al. Determination of glyphosate and its metabolite AMPA (aminomethylphosphonic acid) in cereals after derivatization by isotope dilution and UPLC-MS/MS / *Food Anal. Methods*. 2012. Vol. 5. P. 1177 – 1185. DOI: 10.1007/s12161-011-9361-7

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-25-33>

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОРЧИ МОРЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

© **Василий Григорьевич Амелин^{1,2*}, Зин Алабдин Чалави Шаока¹,
Дмитрий Сергеевич Большаков³, Алексей Викторович Третьяков²,
Ирина Сергеевна Нестеренко², Леонид Карольевич Киш²**

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

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

³ АО «Генериум», Россия, 601125, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14.

*Статья поступила 18 апреля 2023 г. Поступила после доработки 24 мая 2023 г.
Принята к публикации 22 июня 2023 г.*

Рассмотрен простой и доступный способ установления порчи морепродуктов (на примере креветок, кальмаров, зубатки и салаки) цветометрическим методом с использованием смартфона и хемометрического анализа. Предложенный колориметрический датчик состоит из 12 зон, представляющих собой диски из целлюлозной бумаги диаметром 4 мм, пропитанные кислотно-основными индикаторами с изменением цвета в интервале pH 3 – 8,8. При порче морепродуктов выделяются летучие биогенные амины, изменяющие цвет индикаторных зон. Описаны устройство и способ измерения цветометрических параметров тест-системы с помощью смартфона в качестве регистрирующего устройства, оснащенного специализированным продуктом RGBer. Обработку массива данных (сумма значений каналов R, G и B для каждого индикатора или значения R, G и B для отдельных индикаторов) проводили с использованием программного обеспечения XLSTAT. Выявленные в работе закономерности деградации пищевой продукции позволили предложить способ оценки качества морепродуктов в режиме реального времени. Установлен оптимальный временной режим тепловой обработки пробы, необходимый для выделения биогенных аминов и формирования аналитического сигнала. Параметрами для идентификации порчи морепродуктов выступали значения главной компоненты F1 (или положения образов на графике проекции канонических функций) после оценки цветометрических данных методом главных компонент. Полученные результаты при использовании колориметрического датчика коррелировали с данными определения общего микробного числа анализируемой продукции. Рассмотренный способ оценки порчи морепродуктов отличают экспрессность, простота аппаратного оформления, доступность используемых материалов и программных ресурсов, а также мобильность средств регистрации аналитического сигнала.

Ключевые слова: порча морепродуктов; колориметрический датчик; цифровая цветометрия; смартфон; хемометрический анализ.

DETERMINATION OF SEAFOOD SPOILAGE BY DIGITAL COLORIMETRY OF INDICATOR TEST SYSTEMS

© **Vasily G. Amelin^{1,2*} Zen Alabden Ch. Shogah,¹ Dmitry S. Bolshakov,³
Alexey V. Tretyakov,² Irina S. Nesterenko,² Leonid K. Kish²**

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

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

³ Generium JSC, 14, Vladimirskaia ul., Volginsky, Petushki rayon, Vladimir oblast', 601125, Russia.

Received April 18, 2023. Revised May 24, 2023. Accepted June 22, 2023.

A simple and affordable colorimetric procedure for determination of the seafood spoilage (e.g., shrimp, squid, catfish and herring) using a smartphone and chemometric analysis is considered. The proposed colorimetric sensor consists of 12 zones, i.e., disks of cellulose paper 4 mm in diameter impregnated with acid-base indicators with a color change in the pH range of 3 – 8.8. Spoiling of the seafood is accompanied with a release of volatile biogenic amines that change the color of the indicator zones. A device and a method for measuring the colorimetric parameters of a test system using a smartphone as a recording

device equipped with a specialized RGBer product are described. Processing of the data array (the sum of the R, G, and B channel values for each indicator, or the R, G, and B values for individual indicators) was performed using the XLSTAT software. Patterns of the degradation of food products identified in the study made it possible to propose a method for assessing the quality of seafood in real time. The optimal time regime of heat treatment of the sample was determined, which is necessary for the isolation of biogenic amines and the formation of an analytical signal. The parameters for identification of the seafood spoilage are the values of the main component F1 (or the position of the images on the canonical function projection graph) after evaluating the colorimetric data using the principal component method. The results obtained with a colorimetric sensor match the data for determination of the total microbial number of the analyzed products. The considered method for assessing spoilage of the seafood is distinguished by the simplicity of hardware design, the availability of the materials and software resources used, the rapidity of the procedure, and the mobility of the means for recording the analytical signal.

Keywords: spoilage of seafood; colorimetric sensor; digital colorimetry; smartphone; chemometric analysis.

Введение

Морепродукты — основной источник полиненасыщенных жирных кислот, витаминов и минералов для организма человека. Однако эти продукты чрезвычайно подвержены порче даже при кратковременном хранении в условиях замораживания. Большинство компонентов, образующихся в результате микробной активности при порче морепродуктов, являются летучими соединениями. К ним относятся аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, органические кислоты, сероводород, спирты, альдегиды, кетоны и другие соединения [1]. В связи с этим для исследования порчи морепродуктов используют газочувствительные датчики. Так, в работе [2] предложен колориметрический датчик для регистрации летучих биогенных аминов, выделяющихся при порче форели (триметиламин, диметиламин, кадаверин, путресцин). Датчик представлял собой силикагелевую пластину для тонкослойной хроматографии (ТСХ), на которую было нанесено по 2 мкл растворов кислотно-основных индикаторов (ализарин, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, бромфеноловый синий, ксиленоловый синий, хлорфеноловый красный, крезоловый красный, лейкокристаллический фиолетовый, Reichardt's краситель, 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридин)фенолят, феноловый красный, розоловая кислота, метиловый красный, куркумин и карминовая кислота). Датчик приклеивали на внутреннюю часть крышки стеклянной банки двухсторонним скотчем. В банку помещали 50 г форели, закрывали крышкой и использовали для отслеживания порчи рыбы в течение 24 ч при комнатной температуре и в течение 9 дней при 4 °C. Цветометрические параметры датчика оценивали путем его сканирования и определения параметров RGB с использованием программного обеспечения. Обнаружена линейная корреляция между изменением pH, содержанием тиобарбитуровой кислоты, значением микробного числа и интенсивностью сигнала, записан-

ного с помощью колориметрического датчика в зависимости от времени хранения.

Срок годности кальмаров устанавливали с использованием колориметрического датчика, состоящего из 6 нанесенных на пластину ТСХ индикаторов (бромкрезоловый пурпурный, бромфеноловый синий, бромтимоловый синий, тимоловый синий и двухъядерные комплексы родия (*cis*-[Rh₂(C₆H₄PPh₂)₂(O₂CCH₃)₂](HO₂CCH₃)₂) [3]. Образцы, упакованные с датчиком, хранили в холодильнике 12 дней. Порчу кальмаров контролировали также физико-химическими и микробиологическими методами при хранении. Допустимые пределы микробного числа в образцах были превышены на третий день. Анализ методом главных компонент, проведенный с помощью цветометрической системы CIELab, показал, что колориметрический датчик способен отличить свежего кальмара от испорченного.

Для оценки порчи рыбы по содержанию летучих биогенных аминов использовали кислотно-основные красители бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, крезоловый красный и 6 металлопорфиринов [4]. Обнаружение аналитов в голавле проводили каждые 24 ч в течение семи дней. Профиль изменения цвета для каждого образца был получен путем дифференциации изображений массива датчиков до и после воздействия летучих аминов. Цифровые данные, представляющие профили изменения цвета рыбы, были проанализированы с использованием метода главных компонент. Образцы голавля были разделены на три группы свежести с использованием нейронной сети радиальной базисной функции с общей точностью классификации 87,5 %.

Свежесть радужной форели и филе сазана при хранении (4 °C) контролировали с использованием pH-антоцианового красителя, выделенного из черной моркови [5]. Изготовленный на наноцеллюлозе pH-чувствительный индикатор показал заметные изменения цвета рыбы: темно-карминовый (свежая), розовый (пригодная

для употребления в пищу) и синий (испорченная). Наблюдали корреляцию между суммарными значениями цветовых различий индикатора, бактериальной обсемененностью ($R^2 = 0,952$ и $0,991$) и содержанием общего летучего азота ($R^2 = 0,815$ и $0,92$) для радужной форели и сазана соответственно.

Шиконин, извлеченный из корней камыша *Lithospermum erythrorhizon*, использовали как pH-индикатор при исследовании порчи рыбы [6]. С помощью индикаторной бумаги на основе шиконина, которая меняла цвет с красного на темно-синий в зависимости от pH, контролировали качество упакованных пищевых продуктов в режиме реального времени.

В работе [7] индикаторы, полученные регулированием pH-перехода бромфенолового синего путем добавления к нему кислоты или щелочи, использованы для оценки свежести рыбы. Оценку проводили по цветометрическим параметрам HSV. Показана более высокая чувствительность при определении свежести рыбы по сравнению с индикаторами без регулирования pH-переходов.

Индикатор (устройство), изготовленный путем включения экстракта цветков *Echium amoenum* в пленку из бактериальной целлюлозы, применяли для контроля свежести упакованных креветок [8]. Индикатор четко реагировал на значение pH в диапазоне 2 – 12 изменением цвета от красного до желтого. Визуально различимые изменения цвета наблюдали при порче креветок: фиолетовый (свежие), серый (креветки, которые необходимо употребить в ближайшее время) и желтый (испорченные).

Изменение окраски красителя на основе калликс[4]арена, иммобилизованного на дисках из целлюлозной бумаги, при контакте с летучими биогенными аминами образцов трески и путассу определяли по увеличению оптической плотности при 500 нм [9]. Установлено, что скорость высвобождения летучих оснований из путассу выше, чем из трески. Чувствительность отклика красителя регулировали за счет образования более кислого комплекса с Li^+ , изменяя соотношение LiClO_4 и красителя.

Колориметрическая пленка из поливинилового спирта/полисахарида с включением антоцианов розы предложена для контроля свежести креветок в режиме реального времени по изменению цвета пленки [10].

Разработана биологически активная и чувствительная к изменению pH пленка на основе хитозана/метилцеллюлозы с иммобилизованным антоцианином созревающих плодов *Phyllanthus reticulatus* [11]. В работе показана возможность использования данной пленки для контроля свежести рыбного филе при комнатной температуре. Изменение цвета пленки (розовая — свежая

рыба, желтая — испорченная) позволяет судить о качестве анализируемой продукции.

Исследование порчи рыбы махи-махи и тунца проведено при использовании индикаторных полосок с иммобилизованными бромфеноловым синим и бенгальским розовым [12, 13]. Установлена корреляция между концентрацией летучих биогенных аминов, образующихся при порче рыбы, и изменением окраски индикаторных полосок.

Установлено, что повысить достоверность идентификации порчи морепродуктов можно созданием колориметрического датчика на основе целлюлозной бумаги с доступными кислотно-основными индикаторами и обработкой массива полученных откликов хемометрическими алгоритмами [14]. Цель данной работы состояла в разработке способа оценки порчи морепродуктов с помощью созданного колориметрического датчика путем цветометрического анализа окрашенных зон в системе RGB с использованием смартфона и последующей хемометрической обработки массива экспериментальных данных.

Экспериментальная часть

Аппаратура и материалы. В качестве цветорегистрирующего устройства при оценке цветометрических характеристик отдельных зон колориметрического датчика применяли смартфон iPhone XIII (Apple, США), оснащенный специализированным программным продуктом RGBer. Использовали бытовую микроволновую печь ME81KRW-3/BW мощностью 800 Вт (Samsung, Республика Корея).

Реактивы. Применяемые при изготовлении тест-устройств реактивы указаны в табл. 1 (Sigma-Aldrich, США, и ООО «Химреактив», Россия). Растворы готовили с использованием дистиллированной воды, соответствующей требованиям ГОСТ Р 58144–2018 «Вода дистиллированная. Технические условия», и этилового спирта (95 %, АО «РФК», Россия).

Изготовление тест-устройства и проведение анализа. Применяли целлюлозную бумагу для хроматографии Whatman 17 Chr (Cytiva, США). Для изготовления тест-устройства бумагу замачивали в 0,1 %-ных водно-этанольных растворах реагентов (см. таблицу) с последующим высушиванием. Из полученных индикаторных бумаг изготавливали тест-устройство (рис. 1) и приклеивали на внутреннюю часть прозрачной крышки пластиковой или стеклянной емкости объемом 100 – 200 мл, оставляя зазор между крышкой и индикаторной зоной тест-системы. В герметичную емкость из матового пластика для пищевой продукции (10 × 15 × 5 см) помещали 50 г морепродуктов, закрывали крышками и ис-



Рис. 1. Схема изготовления тест-устройства и измерения цветометрических характеристик индикаторных зон смартфоном: 1 — изготовление индикаторных зон с помощью дырокола; 2 — приклеивание индикаторных дисков на двухсторонний скотч; 3 — расположение индикаторов (номер индикаторной зоны соответствует номеру индикатора из таблицы); 4 — фотографии, полученные с помощью смартфона при исследовании порчи зубатки (верхняя — свежая, нижняя — испорченная).

Fig. 1. Scheme of manufacturing a test device and measuring the colorimetric characteristics of indicator zones with a smartphone: 1 — manufacturing of indicator zones using a hole punch; 2 — gluing of indicator disks on double-sided adhesive tape; 3 — indicator layout (the indicator zone number corresponds to the indicator number from the table); 4 — photographs taken using a smartphone when examining damage to catfish (upper — fresh, lower — spoiled)

пользовали для отслеживания порчи с течением времени при комнатной температуре. Тест-устройство фотографировали, не снимая крышку, через каждые 10 ч и определяли с помощью смартфона цветометрические параметры индикаторных зон. В случае идентификации порчи морепродуктов в режиме реального времени емкость с образцом и прикрепленной к крышке тест-системой нагревали в микроволновой печи в течение 20 – 30 с и фотографировали колориметрический датчик. Регистрацию цветометрических параметров тест-устройства проводили при контролируемом и воспроизводимом положении

камеры смартфона и источника монохроматического УФ-излучения, которое обеспечивали наличие штатива и система крепежей. Все измерения (по три параллельных) проводили в условиях искусственного освещения. Освещенность контролировали с использованием люксметра Testo 540, она составляла 950 ± 10 Лк. Аналитический сигнал рассчитывали как сумму значений каналов R, G и B для каждой индикаторной зоны и проводили обработку массива данных хеометрическими алгоритмами. Микробиологические исследования проводили в соответствии с методикой [15].

Хеометрические алгоритмы. Для исследования порчи морепродуктов применяли метод главных компонент (МГК) (principal component analysis) и иерархический кластерный анализ (ИКА) (hierarchical clustering analysis) с использованием программного обеспечения XLSTAT (v. 2021.3.1).

Обсуждение результатов

Микробная порча морепродуктов приводит к образованию летучего основного азота и биогенных аминов, что в свою очередь постепенно увеличивает pH в области контейнера. Это позволяет легко фиксировать и анализировать изменение цвета чувствительных к уровню pH индикаторов. Для идентификации порчи морепродуктов нами изготовлено тест-устройство, состоящее из 12 индикаторных зон с различными интервалами перехода окраски индикаторов (см. рис. 1).

Методом цифровой цветометрии проанализирована порча морепродуктов. Полученные цветометрические данные колориметрического датчика (сумма значений R, G, B каждой индикаторной зоны) обрабатывали МГК. Установлено, что из семи главных компонент четкое различие по вре-

Реагенты, используемые для изготовления тест-устройства

Reagents used to manufacture the test device

Номер	Индикатор	Интервал перехода pH и окраска индикатора	pK_a
1	Конго красный	3,0 – 5,2, красная — фиолетовая	4,0
2	Бромфеноловый синий	3,0 – 4,6, желтая — синяя	4,1
3	Ализариновый красный С	3,7 – 5,2, желтая — фиолетовая	5,5
4	Бромкрезоловый зеленый	3,8 – 5,4, желтая — синяя	4,9
5	Метилловый красный	4,2 – 6,2, красная — желтая	5,0
6	Бромфеноловый красный	5,0 – 6,8, желтая — красная	6,3
7	Бромкрезоловый пурпурный	5,2 – 6,8, желтая — пурпурная	6,4
8	Ализарин	5,8 – 7,2, желтая — розовая	6,9
9	Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6, желтая — синяя	7,3
10	Феноловый красный	6,8 – 8,4, желтая — красная	8,0
11	Нейтральный красный	6,8 – 8,4, красная — желтая	7,4
12	Крезоловый красный	7,0 – 8,8, желтая — пурпурная	8,5

мени порчи получено для первых двух (F1, F2) (в скобках указана объединенная дисперсия): креветки (71,92 %), кальмары (76,86 %), зубатка (77,51 %), салака (87,90 %). Выявлено, что основной вклад в установление порчи морепродуктов вносит компонента F1. Так, при времени хранения образцов до 30 (креветки, зубатка) и 40 (кальмары, салака) часов F1 принимает положительные значения (II и IV квадранты), при времени хранения более 50 часов — отрицательные значения (I и III квадранты) для всех исследуемых образцов. В этом случае следует полагать,

что цветиметрические параметры испорченных морепродуктов находятся в I и III квадрантах. При этом не все продукты подвержены порче в одинаковой степени (приближение к отрицательным квадрантам): значительные изменения в составе креветок и зубатки наступают после 30 ч, кальмара и салаки — после 40 ч (рис. 2). Различия на графиках МГК между значениями компоненты F1 при 0 и 5 ч хранения обусловлены, вероятно, тем, что значения RGB определены вначале для сухих индикаторных матриц, а затем

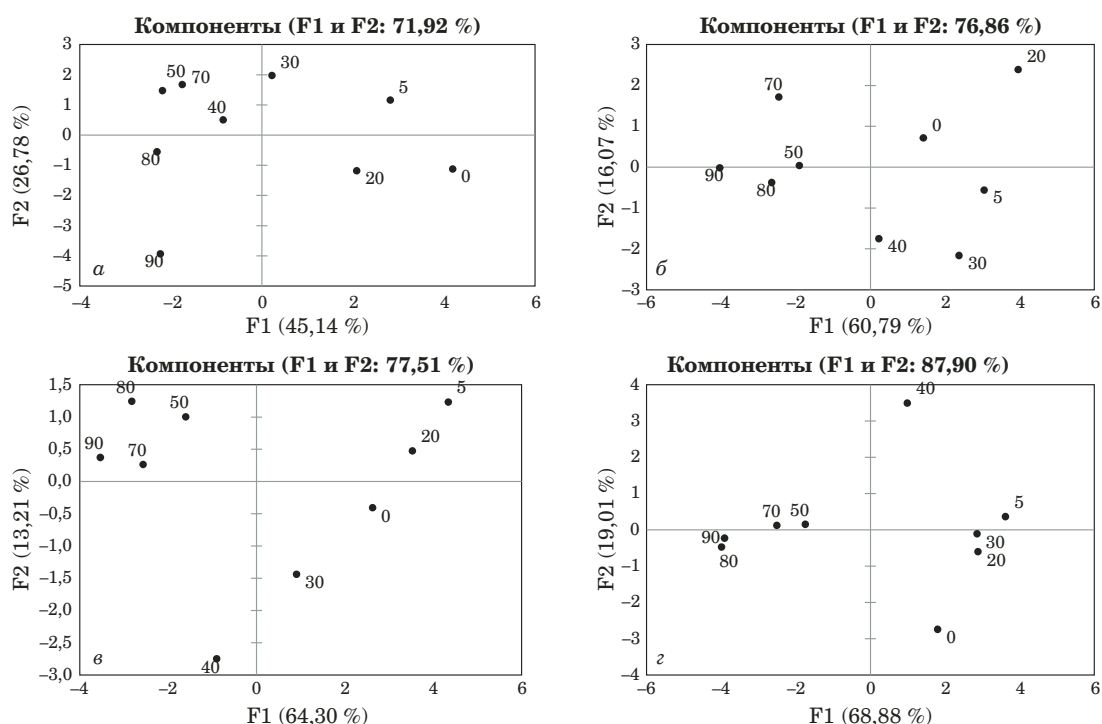


Рис. 2. Проекция канонических функций, отражающие распределение цветиметрических параметров для креветок (а), кальмара (б), зубатки (в), салаки (г) в зависимости от времени хранения морепродукта (цифры на графике соответствуют времени хранения в часах)

Fig. 2. Projections of canonical functions corresponding to the distribution of colorimetric parameters for shrimp (a), squid (b), catfish (c), herring (d) depending on the storage time of the seafood (the numbers on the graph correspond to the storage time in hours)

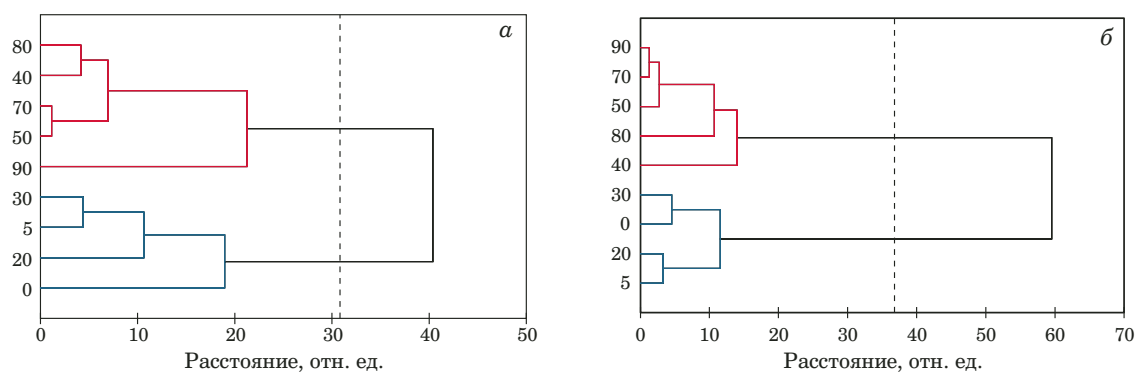


Рис. 3. Дендрограмма хранения/порчи креветок (а) и зубатки (б) (метод ИКА)

Fig. 3. Dendrogram of storage/spoilage of shrimp (a) and catfish (b) (ICA method)

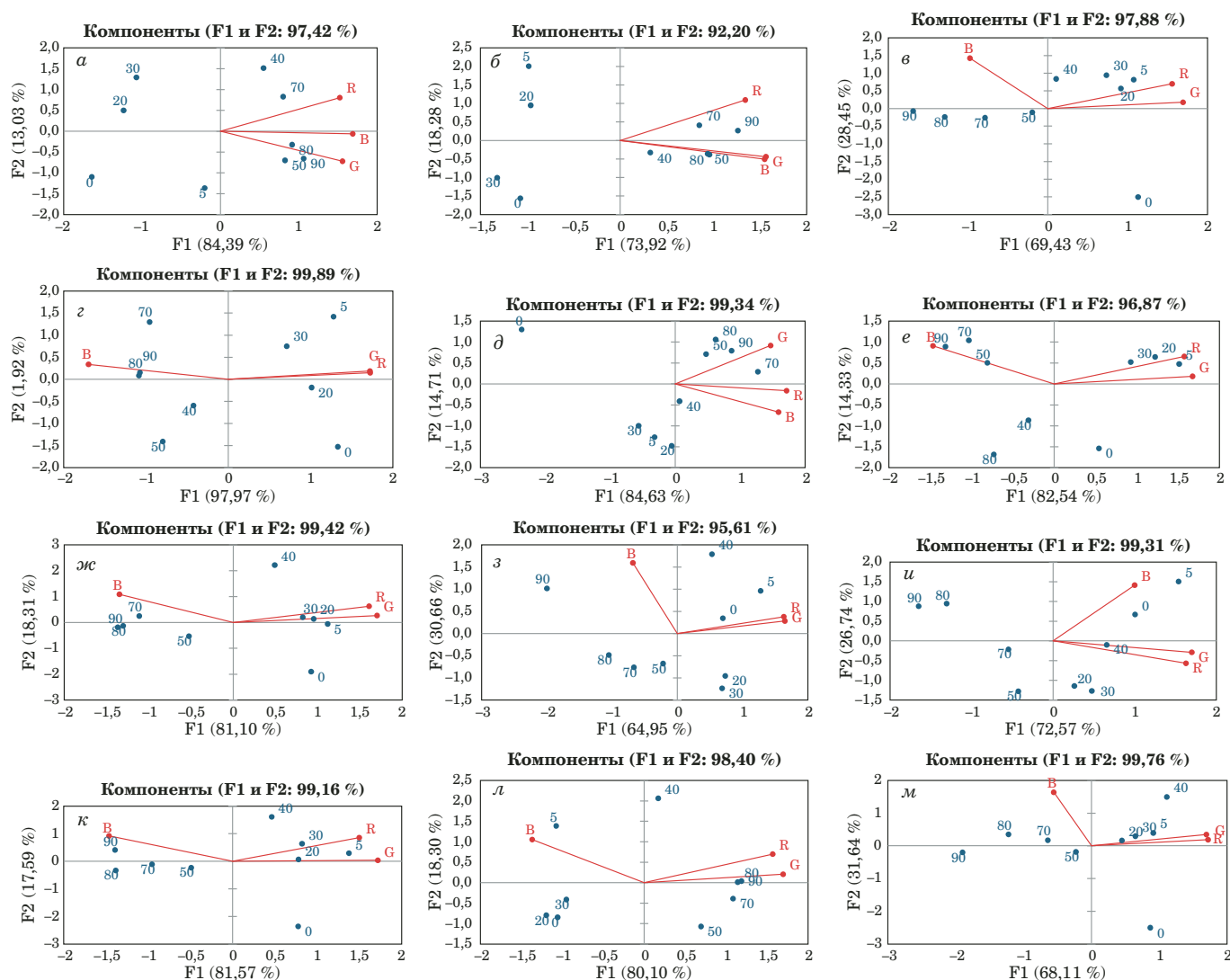


Рис. 4. Совместные графики счетов и нагрузок отдельных индикаторов для салаки: *а* — конго красный; *б* — бромфеноловый синий; *в* — ализариновый красный С; *г* — бромкрезоловый зеленый; *д* — метиловый красный; *е* — бромфеноловый красный; *ж* — бромкрезоловый пурпурный; *з* — бромтимоловый синий; *и* — ализарин; *к* — феноловый красный; *л* — нейтральный красный; *м* — крезоловый красный

Fig. 4. Joint graphs of scores and loads of individual indicators for herring: *a* — congo red; *b* — bromophenol blue; *c* — alizarin red C; *d* — bromocresol green; *e* — methyl red; *f* — bromophenol red; *g* — bromocresol purple; *h* — bromthymol blue; *i* — alizarin; *j* — phenol red; *k* — neutral red; *l* — cresol red

при насыщении тест-системы влагой в течение 5 ч.

Иерархический кластерный анализ позволил более наглядно представить кластеры свежего и испорченного продуктов. В качестве примера на рис. 3 представлены дендрограммы для образцов креветок и зубатки. На дендрограммах видны две большие ветви (кластеры): нижняя, охватывающая сроки хранения продукции от 0 до 30 ч, и верхняя, характеризующая более существенные изменения в составе продукции при сроках хранения от 40 до 90 ч. Установленная закономерность коррелирует с данными метода главных компонент в части разделения сроков хранения продукции на два интервала с пограничной областью 30 – 40 ч.

При исследовании хранения/порчи морепродуктов среди всех индикаторных зон значительные изменения окраски наблюдали для бромкрезолового зеленого, а наименьшие — для конго красного. МГК обработали цветометрические данные отдельных индикаторов, используя три переменные (значения R, G и B) (рис. 4). При рассмотрении графиков счетов индивидуальных индикаторных зон монотонной зависимости между главной компонентой F1 и временем хранения образца выявить не удалось. Только для ализаринового красного С можно наблюдать близкую к линейной зависимость изменения параметров порчи морепродукта (компонента F1) от времени выдержки образца (см. рис. 4, в). Тем не менее сохраняется общая ранее установленная тенден-

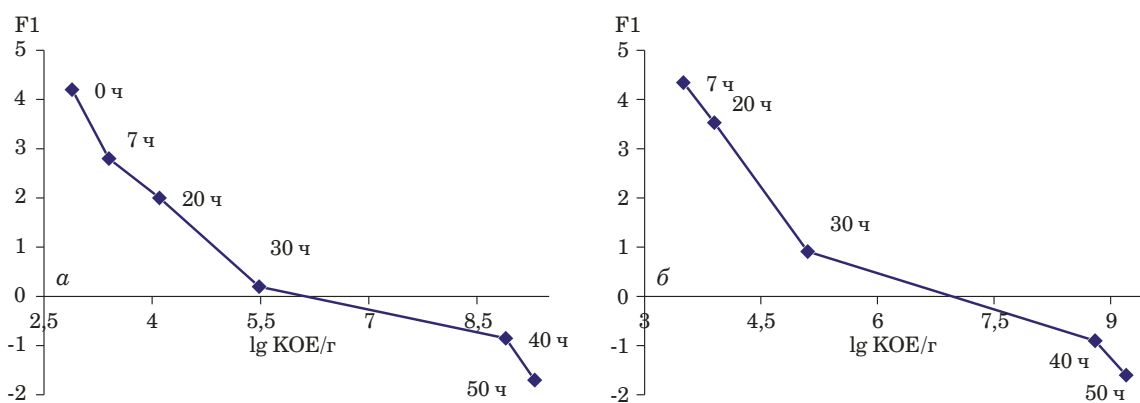


Рис. 5. Зависимость количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (в lg КОЕ/г) от F1 при различном времени хранения образцов креветок (а) и зубатки (б)

Fig. 5. Dependence of the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (in log CFU/g) on F1 at different storage times of shrimp (a) and catfish (b) samples

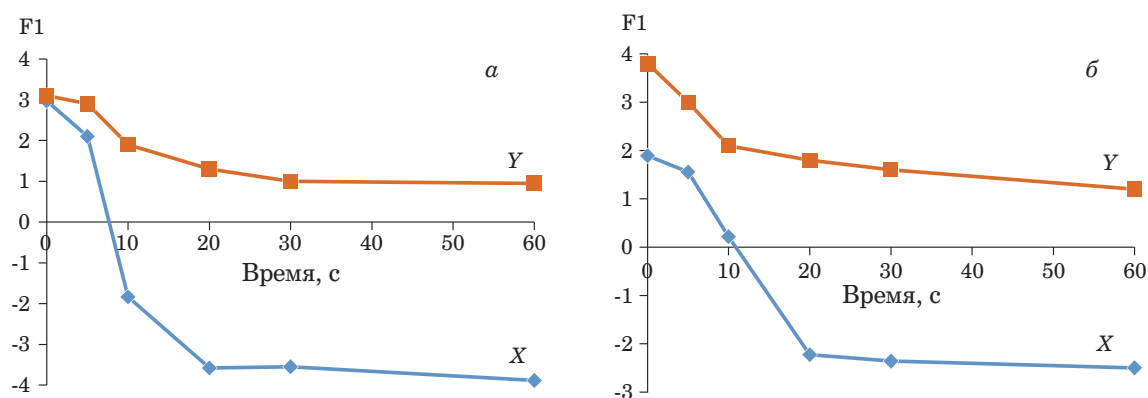


Рис. 6. Зависимость главной компоненты F1 колориметрического датчика от времени термической обработки проб креветок (а) и зубатки (б) при идентификации порчи: X — заведомо испорченный образец (положительный контроль); Y — неиспорченный образец (отрицательный контроль)

Fig. 6. Dependence of the main component F1 of the colorimetric sensor on the time of thermal treatment of samples of shrimp (a) and catfish (b) when spoilage is identified: X — obviously spoiled sample (positive control); Y — unspoiled sample (negative control)

ция кластеризации положения образца по I, III или II, IV квадрантам в зависимости от интервалов хранения продукции. Анализируя графики нагрузок отдельных индикаторов на примере са-лаки, можно сделать заключение о тесной положительной корреляции переменных (значений каналов цвета) R и G между собой, при этом они оказывают значительную нагрузку на компоненты F1.

Для подтверждения полученных результатов классическим (арбитражным) методом проведен микробиологический анализ образцов креветок и зубатки, которые подвергали хранению в течение 0, 7, 20, 30, 40 и 50 ч при комнатной температуре. По истечении заданных интервалов времени образцы исследовали на общее микробное число методом посева в агаризованные питательные среды [15]. Результаты определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ)/ко-

лониеобразующие единицы (КОЕ) (lg КОЕ/г) представлены на рис. 5.

Установлена положительная корреляция показателей микробиологической порчи и значений главной компоненты F1, рассчитанной при цветометрическом исследовании предложенного в работе колориметрического датчика. Значительные изменения КМАФАнМ (lg КОЕ/г) происходят в интервале 30 – 40 ч, в то же время значения F1 переходят из области положительных значений в область отрицательных, что было отмечено выше. Пороговыми показателями для оценки порчи морепродуктов с использованием классического (арбитражного) метода является интервал lg КОЕ/г 4,69 – 5,0, следовательно, более высокие значения lg КОЕ/г характеризуют продукт как непригодный в пищу. Проведенные микробиологические исследования посевов морепродуктов (на примере креветок и зубатки) под-

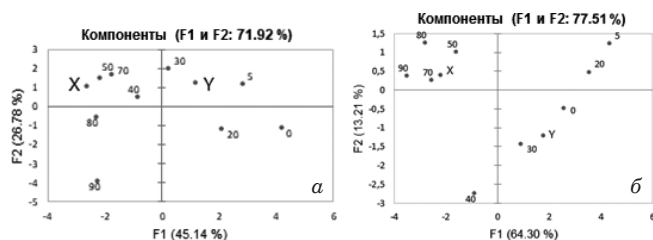


Рис. 7. Проекция канонических функций, отражающие распределение цветиметрических параметров для креветок (а) и зубатки (б) в зависимости от времени термической обработки при идентификации порчи (цифры на графике соответствуют времени хранения в часах)

Fig. 7. Projections of canonical functions reflecting the distribution of colorimetric parameters for (a) shrimp and (b) catfish depending on the heat treatment time for spoilage identification (numbers on the graph correspond to storage time in hours)

тверждают полученные результаты цветиметрического исследования.

Для идентификации порчи морепродуктов в режиме реального времени образец (заведомо испорченный X или неиспорченный Y) массой 50 г помещали в пластиковую емкость, закрывали крышкой с прикрепленным колориметрическим датчиком и нагревали в течение 0, 5, 10, 20, 30 и 60 с в микроволновой печи. Датчик фотографировали через указанные интервалы времени, значения RGB обрабатывали хеометрическим методом. Установлено, что для идентификации порчи продукта достаточно нагревания в течение 20 – 30 с (рис. 6). При этом образец X переходит в область отрицательных значений главной компоненты F1, свидетельствующих об испорченности продукта (рис. 7), а свежие продукты Y находятся в области положительных значений F1.

Экспериментально полученные проекции канонических функций для выявления порчи морепродуктов (см. рис. 2) использовали при оценке качества контрольных образцов креветок и зубатки (X и Y) в режиме реального времени. После тепловой обработки проб в течение 30 с приложенный к ним датчик фотографировали и проводили цветиметрическое исследование. Результат контрольной процедуры подвергали хеометрическому анализу методом главных компонент с последующим нанесением на график. Положительные контрольные образцы (X) характеризовались отрицательными значениями главной компоненты F1 и находились в квадрантах I и III, отрицательные контрольные образцы (Y) — положительными значениями F1 (находились в квадрантах II и IV) (см. рис. 7). Апробация представленного в работе подхода показывает возможность применения колориметрического датчика на основе pH-чувствительных индикаторов для идентификации порчи морепродуктов после

цветиметрической и хеометрической обработки данных.

Заключение

В работе представлен способ установления порчи морепродуктов (на примере креветок, кальмаров, зубатки и салаки) цветиметрическим методом с использованием смартфона и хеометрического анализа. Установлено, что значительные деградационные процессы в образцах морепродуктов, которые не позволяют использовать их в пищу, происходят при времени хранения 30 – 40 ч. Цветиметрическая оценка хранящегося с пробой колориметрического датчика в аддитивной системе RGB с использованием хеометрической обработки данных в случае порчи продукции показала, что главная компонента F1 принимает отрицательные значения. Данная зависимость экспериментально подтверждена при определении общего микробного числа морепродуктов (на примере креветок и зубатки) в процессе хранения. Предложен подход для оценки порчи морепродуктов в режиме реального времени после тепловой обработки пробы в течение 20 – 30 с в закрытом контейнере в присутствии колориметрического датчика. С использованием метода главных компонент образец наносят на график проекций канонических функций, полученный для конкретного объекта исследования. Идентификационными параметрами в этом случае выступает значение главной компоненты F1 или положение образца на графике (квадрант).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Nie X., Zhang R., Cheng L., et al. Mechanisms underlying the deterioration of fish quality after harvest and methods of preservation / Food control. 2022. Vol. 135. 108805. DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108805
2. Morsy M. K., Zor K., Kostesha N., et al. Development and validation of a colorimetric sensor array for fish spoilage monitoring / Food Control. 2016. Vol. 60. P 346 – 352. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.07.038
3. Zaragoza P., Fuentes A., Ruiz-Rico M., et al. Development of a colorimetric sensor array for squid spoilage assessment / Food Chem. 2015. Vol. 175. P 315 – 321. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.11.156
4. Huang X., Xin J., Zhao J. A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array / J. Food Eng. 2011. Vol. 105. N 4. P 632 – 637. DOI: 10.1016/j.foodeng.2011.03.034
5. Moradi M., Tajik H., Almasi H., et al. A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness / Carbohydr. Polym. 2019. Vol. 222. 115030. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115030
6. Ezati P., Bang Y., Rhim J. Preparation of a shikonin-based pH-sensitive color indicator for monitoring the freshness of fish and pork / Food Chem. 2021. Vol. 337. 127995. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127995
7. Sun W., Li H., Wang H., et al. Sensitivity enhancement of pH indicator and its application in the evaluation of fish freshness / Talanta. 2015. Vol. 143. P 127 – 131. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.05.021

8. **Mohammadalinejad S., Almasi H., Moradi M.** Immobilization of *Echium amoenum* anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp / *Food Control*. 2020. Vol. 113. 107169. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107169
9. **Loughran M., Diamond D.** Monitoring of volatile bases in fish sample headspace using an acidochromic dye / *Food Chem.* 2000. Vol. 69. N 1. P. 97 – 103. DOI: 10.1016/S0308-8146(99)00224-1
10. **Kang S., Wang H., Xia L., et al.** Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring / *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 229. 115402. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115402
11. **Gasti T., Dixit S., D'souza O. J., et al.** Smart biodegradable films based on chitosan/methylcellulose containing *Phyllanthus reticulatus* anthocyanin for monitoring the freshness of fish fillet / *Int. J. Biolog. Macromol.* 2021. Vol. 187. P. 451 – 461. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.128
12. **Dole T., Koltun S., Baker S. M., et al.** Colorimetric evaluation of mahi-mahi and tuna for biogenic amines / *J. Aquatic Food Prod. Technol.* 2017. Vol. 26. N 7. P. 781 – 789. DOI: 10.1080/10498850.2017.1297879
13. **Bai J., Baker S. M., Goodrich-Schneider R. M., et al.** Development of a rapid colorimetric strip method for determination of volatile bases in mahi-mahi and tuna / *J. Food Sci.* 2021. Vol. 86. N 6. P. 2398 – 2409. DOI: 10.1111/1750-3841.15737
14. **Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S., Amelin V. G.** Using Smartphones in Chemical Analysis / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 4. P. 403 – 425. DOI: 10.1134/S1061934823030139
15. GOST 10444.15–94. Food products. Methods for determining the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms. — Moscow: Standartinform, 2010. — 7 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-34-40>

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВОК ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ СИММЕТРИЕЙ РЕШЕТКИ И ОБРАЗЦА ГАРМОНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© **Александра Сергеевна Колянова**

Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Россия, 119334, Москва, Ленинский пр-т, д. 49; e-mail: sasha-kolianova@yandex.ru

*Статья поступила 19 января 2023 г. Поступила после доработки 27 января 2023 г.
Принята к публикации 22 мая 2023 г.*

Многие свойства поликристаллических материалов зависят от кристаллографической текстуры, наиболее полную информацию о которой дает функция распределения ориентировок (ФРО). Основная задача количественного текстурного анализа — восстановление ФРО по ее двумерным проекциям — полюсным фигурам, получаемым методами рентгеновской либо нейтронной дифракции. В работе представлены результаты восстановления ФРО для материалов с низкой симметрией решетки и образца с использованием гармонического метода. Метод основан на разложении ФРО в ряд Фурье по трехмерным симметричным сферическим функциям. Использовали действительные функции — линейные комбинации соответствующих комплексных сферических функций. Исследовали модельную однокомпонентную текстуру и текстуру образца сплава магния, подвергнутого равноканальному угловому прессованию. Текстуры характеризуются гексагональной симметрией решетки и триклинной симметрией образца. В обоих случаях RP -факторы и погрешность расчета ФРО, применяемые для проверки адекватности решения, показали хорошее совпадение расчетных и исходных данных. Получено также, что на ФРО образца сплава магния присутствуют две текстурные компоненты $(\bar{1}2\bar{1}6)[12\bar{1}1]$ и $(\bar{1}2\bar{1}6)[\bar{1}211]$ с максимальными интенсивностями 13,81 и 2,23 соответственно. Полученные результаты могут быть использованы при текстурных исследованиях керамики, горных пород и других неметаллических материалов с низкой симметрией.

Ключевые слова: функция распределения ориентировок; гармонический метод; коэффициенты Фурье; сферические гармоники; низкая симметрия.

RESTORATION OF THE ORIENTATION DISTRIBUTION FUNCTION FOR MATERIALS WITH LOW LATTICE AND SAMPLE SYMMETRY USING THE HARMONIC METHOD

© **Aleksandra S. Kolyanova**

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS (IMET RAS), 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia; e-mail: sasha-kolianova@yandex.ru

Received January 19, 2023. Revised January 27, 2023. Accepted May 22, 2023.

A lot of the properties polycrystalline materials depend on their crystallographic texture. The most complete information about the texture can be obtained from the orientation distribution function (ODF). We present the results of recovering ODF using series expansion technique for materials with low crystal and sample symmetry. The technique of ODF restoration is based on its Fourier series expansion with symmetrical spherical harmonic functions. Real spherical harmonics which are linear combinations of general spherical harmonics were used. The model single-component texture as well as the real texture of magnesium alloy sample subjected to equal-channel angular pressing have been studied. Textures are characterized by hexagonal crystal symmetry and triclinic sample symmetry. In both cases RP -factors and

ODF calculation errors that were used as reliability criteria of ODF reconstruction showed good agreement between the calculated and experimental data. It was also revealed that the ODF of a magnesium alloy sample subjected to equal-channel angular pressing contains two texture components $(\bar{1}2\bar{1}6)[\bar{1}2\bar{1}1]$ and $(\bar{1}2\bar{1}6)[\bar{1}2\bar{1}1]$ with maximum intensity values of 13.81 and 2.23, respectively. The results obtained can be used for texture studies of ceramics, rocks and other non-metallic materials characterized by a lower symmetry.

Keywords: orientation distribution function; series expansion; Fourier coefficients; spherical harmonics; low symmetry.

Введение

Большинство используемых в промышленности материалов (металлы и сплавы, керамики и минералы) имеют поликристаллическую структуру. Многие свойства поликристаллов зависят в том числе от того, как составляющие их отдельные зерна ориентированы относительно фиксированной внешней системы координат. Если зерна в материале имеют случайные ориентировки, то такое состояние называют бестекстурным. В случае преимущественных ориентировок говорят о кристаллографической текстуре [1, 2].

Наиболее полную информацию о текстуре материала дает функция распределения ориентировок (ФРО) — функция распределения плотности вероятности, нормированная на объем ориентационного пространства. Основная задача количественного текстурного анализа — восстановление ФРО по ее двумерным проекциям — полюсным фигурам (ПФ), получаемым с помощью рентгеновского либо нейтронного дифрактометра.

Восстановить ФРО можно с помощью так называемых прямых методов (WIMV-метод, метод произвольно определенных ячеек — ADC (arbitrarily defined cells), векторный метод), основанных на том, что дискретная полусфера ПФ соответствует семействам проекционных трубок в пространстве ФРО [3 – 7]. Достоинство прямых методов — строгое выполнение условия неотрицательности ФРО, недостаток — возникновение ложных максимумов.

Применяют также метод компонент, при котором ФРО описывается набором стандартных компонент с различными весами и параметрами рассеяния [8, 9]. Его преимущества: малое количество текстурных компонент, прямое получение информации об объемных долях полученных компонент, выполнение условия неотрицательности ФРО, отсутствие ложных максимумов. Главный минус — сложность определения начальных значений параметров (текстурных компонент, их весов и рассеяний) из анализа ПФ.

Аналоги метода компонент — автоматизированный метод компонент, метод восстановления ФРО с помощью суперпозиции нормальных распределений и МТЕХ-метод [4, 10 – 12]. В них ФРО определяется в виде суперпозиции большо-

го числа стандартных распределений с фиксированным рассеянием.

Метод восстановления ФРО путем разложения в ряд Фурье по сферическим гармоникам (гармонический метод) отличается простотой, универсальностью, устойчивостью найденного решения [1, 3, 13, 14]. К его минусам относятся определение только четной части ФРО из-за особенностей дифракционного эксперимента, что приводит к появлению отрицательных значений и ложных максимумов [14 – 16], а также неприменимость для острых текстур.

Гармонический метод позволяет получить ФРО для любых классов материалов и любых симметрий образца, прежде всего для кубической или гексагональной симметрии образца и орторомбической симметрии решетки, характерных для текстур прокатки металлов. Для выполнения условия неотрицательности ФРО и устранения ложных максимумов в гармоническом методе используют такие подходы, как регуляризация решения, метод положительности [17, 18].

Цель работы — восстановление ФРО для материалов с низкой симметрией решетки и образца гармоническим методом.

Методика

Первичная обработка экспериментальных ПФ включала поправку на эффект дефокусировки, возникающий при наклоне образца в процессе съемки ПФ, симметризацию и псевдонормировку.

Поправочные коэффициенты для эффекта дефокусировки определяли согласно принятой методике [19, 20]. Для псевдонормировочных множителей N'_i использовали формулу [21]

$$N'_i = \frac{\int_0^{\Phi_{\max}} \int_0^{2\pi} \sin(\Phi) d\Phi d\beta}{\int_0^{\Phi_{\max}} \int_0^{2\pi} I(\Phi, \beta) \sin(\Phi) d\Phi d\beta}, \quad (1)$$

где Φ, β — радиальный и азимутальный углы на ПФ; $\Phi_{\max}$ — максимальный угол наклона при съемке ПФ; $I(\Phi, \beta)$ — измеренные значения интенсивности.

Симметризация заключается в уравнивании значений интенсивностей в симметричных точках на ПФ:

$$I^{\text{sym}}(\Phi_1, \beta_1) = I^{\text{sym}}(\Phi_2, \beta_2) = [I(\Phi_1, \beta_1) + I(\Phi_2, \beta_2)]/2, \quad (2)$$

где (Φ_1, β_1) , (Φ_2, β_2) — симметричные точки на ПФ; $I(\Phi_i, \beta_i)$, $I^{\text{sym}}(\Phi_i, \beta_i)$ — фактически измеренные и симметризованные значения интенсивности.

Симметризация необходима для уменьшения статистических ошибок экспериментальных ПФ, уровень которых можно оценить по разностям интенсивности в симметричных точках [17]. Отметим, что в случае триклинной симметрии образца выбирают плоскость, относительно которой рефлексы на ПФ располагаются симметрично, и проводят симметризацию относительно этой плоскости.

Полюсная плотность $P_h(\mathbf{y}) = N_h I_h(\mathbf{y})$ связана с ФРО $f(g)$ следующими соотношениями [1, 16]:

$$P_h(\mathbf{y}) = [Rf(\mathbf{h}, \mathbf{y}) + Rf(-\mathbf{h}, \mathbf{y})]/2, \\ Rf(\mathbf{h}, \mathbf{y}) = \frac{1}{2} \int f(g) dg, \quad (3)$$

где $\mathbf{h}$ — кристаллографическое направление; $\mathbf{y}$ — направление в образце; g — ориентировка в пространстве углов Эйлера (интегрирование проводится по всем ориентировкам, переводящим направление $\mathbf{h}$ в направление $\mathbf{y}$: $g\mathbf{h} = \mathbf{r}$).

Гармонический метод восстановления ФРО основан на разложении ее в ряд Фурье по трехмерным симметричным сферическим функциям $\dot{T}_l^{\mu\vartheta}$ [1]:

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\mu}^{M(l)} \sum_{\vartheta}^{N(l)} C_l^{\mu\vartheta} \dot{T}_l^{\mu\vartheta}, \quad (4)$$

где g — ориентировка в Эйлеровом пространстве; $C_l^{\mu\vartheta}$ — коэффициенты разложения ($l = 0, 2, \dots$, $l_{\max}$ — порядок сферических функций; $\mu = 1, 2, \dots, M(l)$, $\vartheta = 1, 2, \dots, N(l)$ — индексы суммирования; $M(l)$, $N(l)$ — число линейно независимых гармоник, зависящее от симметрии решетки и образца соответственно).

Симметричные сферические функции $\dot{T}_l^{\mu\vartheta}$ — линейная комбинация обобщенных гармонических функций T_l^{mn} [1]:

$$\dot{T}_l^{\mu\vartheta} = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \ddot{A}_l^{m\mu} \dot{A}_l^{n\vartheta} T_l^{mn},$$

$$T_l^{mn} = e^{im\varphi_1} P_l^{mn}(\cos \Phi) e^{in\varphi_2}, \quad (5)$$

где $\ddot{A}_l^{m\mu}$, $\dot{A}_l^{n\vartheta}$ — коэффициенты, обеспечивающие выполнение условий симметрии решетки и образца; $P_l^{mn}(\cos \Phi)$ — обобщенные присоединенные функции Лежандра.

ФРО, описываемой уравнением (2), соответствует полюсная плотность на прямой полюсной фигуре (ППФ) [1]:

$$P_h(\mathbf{y}) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\mu}^{M(l)} \sum_{\vartheta}^{N(l)} \frac{4\pi}{2l+1} C_l^{\mu\vartheta} \ddot{k}_l^{*\mu}(\mathbf{h}) \dot{k}_l^{\vartheta}(\mathbf{y}), \quad (6)$$

где $\ddot{k}_l^{*\mu}(\mathbf{h})$, $\dot{k}_l^{\vartheta}(\mathbf{y})$ — поверхностные сферические гармоники (surface spherical harmonics), обладающие симметрией решетки и образца (звездочкой обозначено комплексное сопряжение).

Обратная полюсная фигура описывается аналогичным образом.

Симметричные поверхностные гармоники $\dot{k}_l^{\vartheta}$ аналогично сферическим функциям $\dot{T}_l^{\mu\vartheta}$ — линейная комбинация нормированных сферических поверхностных гармоник k_l^n [1]:

$$\dot{k}_l^{\vartheta}(\Phi, \beta) = \sum_{n=-l}^l \dot{A}_l^{n\vartheta} k_l^n(\Phi, \beta), \\ k_l^n(\Phi, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\beta} \bar{P}_l^n(\cos \Phi), \quad (7)$$

где $\dot{A}_l^{n\vartheta}$ — коэффициенты симметрии; $\bar{P}_l^n(\cos \Phi)$ — нормированные присоединенные функции Лежандра.

Сферические гармоники $k_l^n(\Phi, \beta)$ и T_l^{mn} в общем случае комплексные и, как следствие, коэффициенты $C_l^{\mu\vartheta}$ также комплексные. Однако можно ввести действительные функции $\bar{k}_l^n(\Phi, \beta)$ и $\bar{T}_l^{mn}$, представляющие собой линейные комбинации соответствующих комплексных функций. Симметричные действительные гармоники определяются аналогично симметричным комплексным гармоникам согласно (5) и (7). Действительные гармоники также образуют ортогональный базис и могут использоваться для разложения ФРО в ряд Фурье [22].

Неизвестные коэффициенты разложения $C_l^{\mu\vartheta}$ определяли путем минимизации квадрата невязки r^2 :

$$r^2 = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J w_{i,j} \left\{ N_i I_{\mathbf{h}_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j) - P_{\mathbf{h}_i}^{\text{model}}(\mathbf{y}_j) \right\}^2 \rightarrow \min, \quad (8)$$

где I , J — количество ПФ и число измеренных точек в образце; $I_{\mathbf{h}_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j)$ — значения измеренной интенсивности для i -й ПФ в j -й точке; N_i — неизвестные нормировочные множители для i -й ПФ;

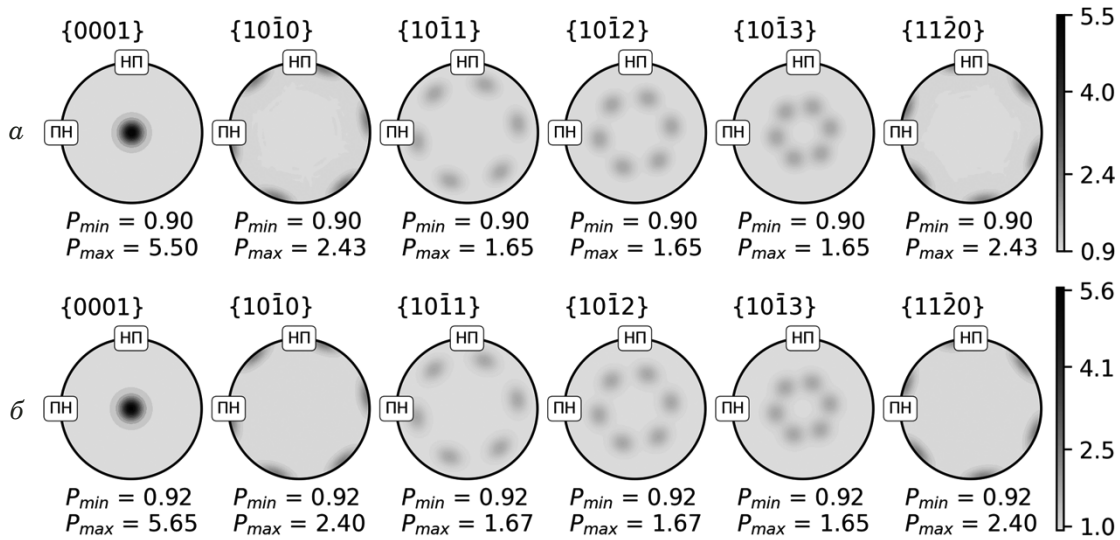


Рис. 1. Исходные (а) и расчетные (б) ППФ для модельной однокомпонентной текстуры

Fig. 1. Initial (a) and calculated (b) direct pole figures for model single-component basal texture

$P_{h_i}^{\text{model}}(y_j)$ — модельное значение полюсной плотности, определяемое по уравнению (6); w_{ij} — вес, определяющий значимость измерения.

Для решения (3) часто используют метод наименьших квадратов. Записав неизвестные значения $C_l^{\mu 9}$ в виде вектора $\mathbf{c}$, измеренные полюсные плотности $P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j)$ в виде вектора $\mathbf{p}$ и введя матрицу

$$A_{ij} = \frac{4\pi}{2l+1} \ddot{k}_l^{\mu}(h_i) \dot{k}_l^{\nu}(y_j),$$

получаем следующее выражение [23]:

$$\mathbf{C} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{p}. \quad (9)$$

Ввиду плохой обусловленности матрицы $\mathbf{A}$, вызванной статистическими ошибками в исходных данных и неоптимальностью дифракционного эксперимента, решение может содержать большие ошибки, для уменьшения которых применяли регуляризацию решения [17]. После использования ридж-регрессии (ridge regression) решение принимает следующий вид [17, 24]:

$$\mathbf{C} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{Q})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{p}, \quad (10)$$

где λ — параметр регуляризации; $\mathbf{Q}$ — функционал гладкости (в данном случае выбран как $Q = l(l+1)/(2l+1)$, $l = 0, 2, \dots, L$).

Корректно подобранный параметр регуляризации λ позволяет снизить вероятность появления ложных максимумов и больших отрицательных значений ФРО без значительного занижения интенсивности. Обратная матрица в уравнениях (9) и (10) определяется с помощью сингулярного разложения.

Погрешность определения i -го коэффициента составляет [17]

$$\Delta c_i = \sqrt{D[c_i]} = \sqrt{\sigma^2 [(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{Q})^{-1}]_{ii}}, \quad (11)$$

где $D[c_i]$ — дисперсия; $\sigma^2 = r^2/(m-n)$; r^2 — сумма квадратов невязок, полученных в результате решения; m, n — число строк и столбцов матрицы $\mathbf{A}$.

Для нахождения неизвестных нормировочных множителей N_i необходимо использовать итерационный алгоритм, поскольку на N_i накладывается дополнительное условие: $N_i > 0$. В нашем случае нормировочные множители находили с применением TRF-метода [25].

Погрешность расчета ФРО составляет [17]

$$\Delta f = \sqrt{\frac{1}{2l+1} \sum_{l, \mu, 9} (\Delta C_l^{\mu 9})^2}. \quad (12)$$

Для проверки адекватности решения использовали RP -фактор. RP -фактор для i -й ПФ и средний RP -фактор рассчитывали как [8, 26]

$$RP_{h_i}(x) = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \frac{|P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j) - P_{h_i}^{\text{calc}}(\mathbf{y}_j)|}{P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j)} \times \theta[x, P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j)], \quad (13)$$

$$\theta[x, P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j)] = \begin{cases} 1, & P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j) > x \\ 0, & P_{h_i}^{\text{exp}}(\mathbf{y}_j) \leq x, \end{cases} \quad (14)$$

$$RP(x) = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I RP_{h_i}(x). \quad (15)$$

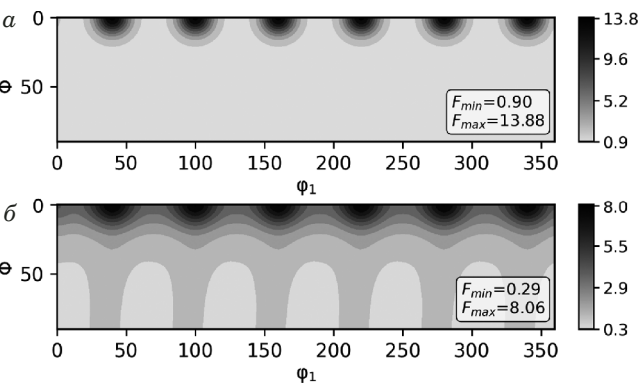


Рис. 2. Сечения исходной (а) и расчетной (б) ФРО для модельной однокомпонентной текстуры ($\varphi_2 = 0$)

Fig. 2. Sections of the initial (a) and calculated (b) ODF for model single-component basal texture ($\varphi_2 = 0$)

Заметим, что рассчитанные описанным методом коэффициенты ФРО соответствуют только четной части ФРО. Для приближенного определения нечетной части можно использовать итерационный подход положительности [18].

Обсуждение результатов

Гармонический метод восстановления ФРО применяли к модельной однокомпонентной ба-

зисной текстуре и текстуре образца сплава Mg – 4,5 % Nd, подвергнутого равноканальному угловому прессованию. Симметрия решетки в обоих случаях соответствует симметрии решетки магния и является гексагональной с точечной группой 6/mmm, симметрия образца — триклинная, максимальная степень разложения в ряд $l_{\max} = 24$ (экспериментальные ПФ [27]).

Параметр	Текстура	
	Модельная	Сплав Mg – 4,5 % Nd
$RP(0,5)$, %	0,16	15,46
$RP(1,0)$, %	0,32	11,07
Δf	0,0003	0,033

зисной текстуре и текстуре образца сплава Mg – 4,5 % Nd, подвергнутого равноканальному угловому прессованию. Симметрия решетки в обоих случаях соответствует симметрии решетки магния и является гексагональной с точечной группой 6/mmm, симметрия образца — триклинная, максимальная степень разложения в ряд $l_{\max} = 24$ (экспериментальные ПФ [27]).

Синтетическая базисная текстура задана единственным компонентом с углами Эйлера $\varphi_1 = 20^\circ$, $\Phi = \varphi_2 = 0^\circ$ и весом 0,1. В качестве входных данных использовали шесть ППФ: {001}, {100}, {101}, {102}, {103}, {110}.

На рис. 1 представлены исходные и расчетные ППФ, на рис. 2 — сечения при $\varphi_2 = 0$ истин-

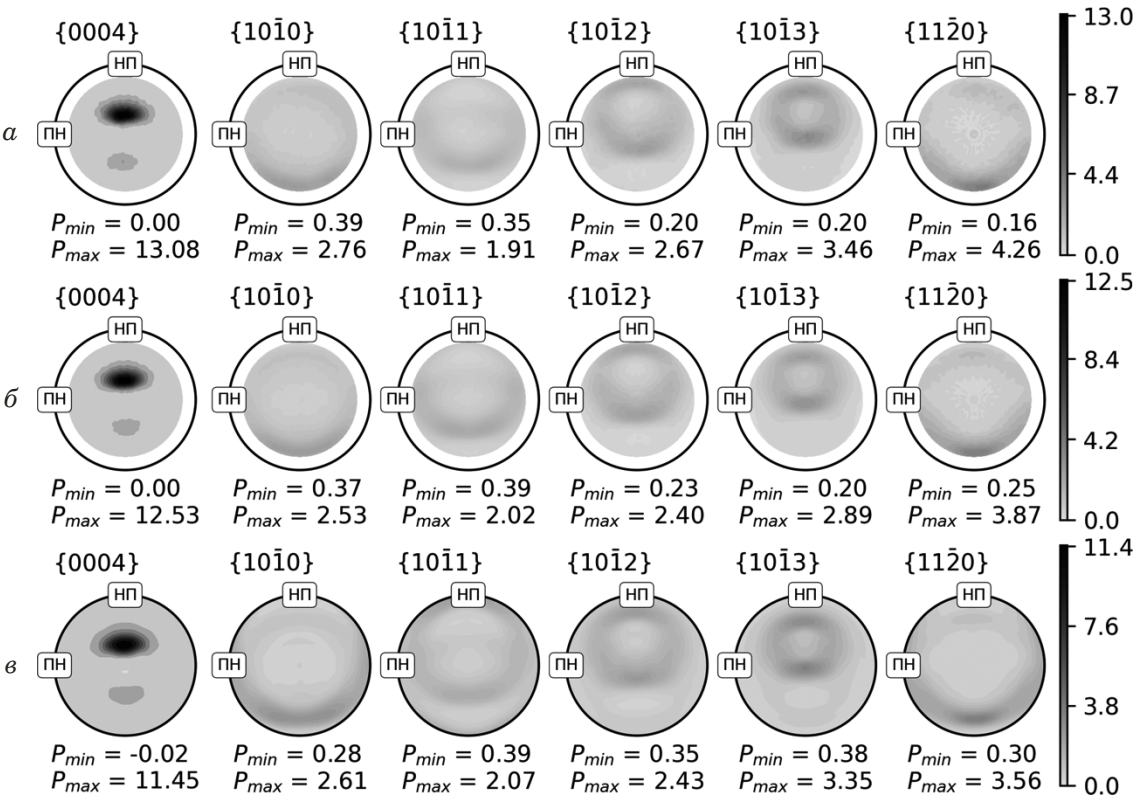


Рис. 3. Исходные неполные (а), симметризованные неполные (б) и расчетные полные (в) ППФ для образца сплава Mg – 4,5 % Nd

Fig. 3. Initial incomplete (a), symmetrized incomplete (b) and calculated complete (c) direct pole figures for Mg – 4.5% Nd alloy sample

ной (модельной) и расчетной ФРО. RP -факторы и расчетные ошибки ФРО для модельной и реальной текстур приведены в таблице.

RP -факторы и Δf показывают хорошее совпадение расчетных и исходных данных, однако в расчетной ФРО присутствуют ложные максимумы, а ее максимальная плотность ниже, чем у исходной. Степень неопределенности ФРО лежит в интервале $0 \leq f(g) \leq 2$ [1], следовательно, ложные максимумы на данной восстановленной ФРО можно отнести к бестекстурному состоянию. Таким образом, главным различием расчетной и модельной ФРО остается разница в максимальной плотности.

Для восстановления ФРО образца сплава использовали такой же набор ППФ, что и для модельной текстуры. На рис. 3 представлены исходные и расчетные ППФ, на рис. 4 — сечение восстановленной ФРО при $\varphi_2 = 0$.

RP -факторы и Δf в случае текстуры сплава выше, чем для модельной текстуры, однако они также показывают хорошее совпадение расчетных и исходных данных. Вместе с тем на ФРО присутствуют отрицательные значения, появление которых связано с ограничениями гармонического метода. Отрицательные значения ФРО по абсолютной величине значительно меньше максимальной интенсивности. На ФРО присутствуют две текстурные компоненты $g_1 = \{95, 25, 0\}$ и $g_2 = \{270, 30, 0\}$ с максимальными интенсивностями 13,81 и 2,23 соответственно. Индексы Миллера-Браве для данных компонент — $(\bar{1}2\bar{1}6)[1\bar{2}11]$ и $(\bar{1}2\bar{1}6)[\bar{1}2\bar{1}1]$.

Заключение

Модельная однокомпонентная текстура и текстура образца сплава Mg – 4,5 % Nd, подвергнутого равноканальному угловому прессованию, характеризуются гексагональной симметрией решетки и триклинной симметрией образца. Проведенные исследования с использованием гармонического метода показали, что в обоих случаях RP -факторы и погрешность расчета ФРО имеют хорошее совпадение расчетных и исходных данных. Кроме того, на ФРО образца сплава магния присутствуют две текстурные компоненты $(\bar{1}2\bar{1}6)[1\bar{2}11]$ и $(\bar{1}2\bar{1}6)[\bar{1}2\bar{1}1]$ с максимальными интенсивностями 13,81 и 2,23.

Таким образом, примененный гармонический метод восстановления ФРО — эффективный инструмент для текстурных исследований различных материалов. С его помощью можно восстанавливать ФРО и полные ПФ. Метод позволяет расширить круг материалов для текстурных исследований и включить в него керамики, горные породы и другие неметаллические материалы, характеризующиеся низкой симметрией.

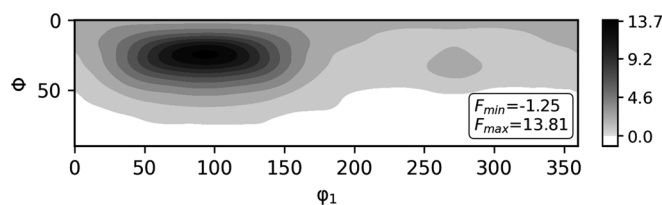


Рис. 4. Сечение восстановленной ФРО образца сплава Mg – 4,5 % Nd ($\varphi_2 = 0$)

Fig. 4. Section of the restored ODF for Mg – 4.5% Nd alloy ($\varphi_2 = 0$)

Финансирование

Работа выполнена по государственному заданию № 075-01176-23-00.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Bunge H.-J.** Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods. — Elsevier, 2013. — 614 p.
2. **Engler O., Randle V.** Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping. — CRC Press, 2009. — 488 p.
3. **Raabe D.** Examination of the iterative series expansion method for quantitative texture analysis / Textures and Microstructures. 1995. Vol. 23. P. 115 – 129. DOI: 10.1155/TSM.23.115
4. **Serebryany V. N., Kolyanova A. S.** Restoration of the orientation distribution functions from direct polar figures using superposition of normal distributions and arbitrarily defined cells (comparative analysis) / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 9. P. 37 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-37-44
5. **Caleyo F., Baudin T., Mathon M., et al.** Comparison of several methods for the reproduction of the orientation distribution function from pole figures in medium to strong textured materials / The European Physical Journal Applied Physics. 2001. Vol. 15. N 2. P. 85 – 96. DOI: 10.1051/epjap:2001170
6. **Wenk H., Pawlik K., Pospiech J., et al.** Deconvolution of Superposed Pole Figures by Discrete ODF Methods: Comparison of ADC and WIMV for Quartz and Calcite with Trigonal Crystal and Triclinic Specimen Symmetry / Textures and Microstructures. 1994. Vol. 22. N 233. P. 233 – 260. DOI: 10.1155/TSM.22.233
7. **Schaeben H.** Mathematical Modeling of the Orientation Distribution Function by the Vector Method of Quantitative Texture Analysis / Physica Status Solidi (b). 1984. Vol. 123. N 2. P. 425 – 434. DOI: 10.1002/pssb.2221230204
8. **Ivanova T. M., Savelova T. I.** Robust Method of Approximating the Orientation Distribution Function by Canonical Normal Distributions / The Physics of Metals and Metallography. 2006. Vol. 101. N 2. P. 114 – 118. DOI: 10.1134/S0031918X06020037
9. **Helming K.** Texture approximations by model components / Materials Structure. 1998. Vol. 5. N 1. P. 3 – 10.
10. **Helming K.** An Automated Component Method / Materials Science Forum. 1998. Vol. 273 – 275. P. 119 – 124. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.273-275.119
11. **Savyolova T. I., Kurtasov S. F.** ODF restoration by orientations grid / Proceeding of the 14th International Conference on Texture of Materials. — Louven, Belgium, 2005. P. 1693 – 1697.
12. **Hielscher R., Schaeben H.** A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm / Journal of Applied Crystallography. 2008. Vol. 41. N 6. P. 1024 – 1037. DOI: 10.1107/S0021889808030112
13. **Roe R.-J.** Description of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials. III. General Solution to Pole Figure Inversion /

- Journal of Applied Physics. 1965. Vol. 36. N 6. P. 2024 – 2031. DOI: 10.1063/1.1714396
14. **Matthies S., Vinel G., Helming K.** Standard Distributions in Texture Analysis: Maps for the Case of Cubic-orthorhombic Symmetry. — Akademie-Verlag Berlin, 1987. — 442 p.
 15. **Van Houtte P.** A Method for the Generation of Various Ghost Correction Algorithms / Texture Stress and Microstructure 1991. Vol. 13. N 4. P. 199 – 212. DOI: 10.1155/TSM.13.199
 16. **Matthies S.** On the Principle of Conditional Ghost Correction and its Realization in Existing Correction Concepts / Textures and Microstructures. 1991. Vol. 14. P. 1 – 12. DOI: 10.1155/tsm.14-18.1
 17. **Serebryany V. N., Kurtasov S. F., Litvinovich M. A.** The ODF error study in pole figures conversion using the statistical method of ridge estimates / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 4. P. 29 – 34 [in Russian].
 18. **Dahms M., Bunge H.-J.** A Positivity Method for the Determination of Complete Orientation Distribution Functions / Textures and Microstructures. 1998. Vol. 10. N 1. P. 21 – 35. DOI: 10.1155/TSM.10.21
 19. **Liu Y., Depre L., De Buyser L., et al.** Intensity Correction in Texture Measurement of Polycrystalline Thin Films By X-Ray Diffraction / Textures and Microstructures. 2003. Vol. 35. N 3/4. P. 283 – 290. DOI: 10.1080/07303300310001597035
 20. **Saleh A. A., Vu V. Q., Gazder A. A.** Correcting intensity loss errors in the absence of texture-free reference samples during pole figure measurement / Materials Characterization. 2016. Vol. 118. P. 425 – 430. DOI: 10.1016/j.matchar.2016.06.018
 21. **Kocks U. F., Tome C. N., Wenk H.-R.** Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties. — Cambridge: Cambridge University Press, 1998. — 676 p.
 22. **Raymond O., Fuentes L., Gomez J.** Computer-oriented real spherical harmonics for texture and properties analyses / Textures and Microstructures. 1996. Vol. 28. P. 93 – 104. DOI: 10.1155/TSM.28.93
 23. **Draper N., Smith H.** Applied Regression Analysis. Vol. 1. — Moscow: Finansy i statistika, 1986. — 366 p. [Russian translation].
 24. **Draper N., Smith H.** Applied Regression Analysis. Vol. 2. — Moscow: Finansy i statistika, 1986. — 351 p. [Russian translation].
 25. **Branch M., Coleman T., Li Y.** A Subspace, Interior and Conjugate Gradient Method for Large-Scale Bound-Constrained Minimization Problems / SIAM Journal on Scientific Computing. 1999. Vol. 21. N 1. P. 1 – 23. DOI: 10.1137/S1064827595289108
 26. **Chateigner D.** Reliability criteria in quantitative texture analysis with experimental and simulated orientation distributions / Journal of Applied Crystallography. 2005. Vol. 38. P. 603 – 611. DOI: 10.1107/S0021889805013695
 27. **Ivanova T. M., Serebryany V. N.** Simulation of complex magnesium alloy texture using the axial component fit method with central normal distributions / Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 937. P. 012017. DOI: 10.1088/1742-6596/937/1/012017

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-41-47>

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОУПРУГОГО РАЗМАГНИЧИВАНИЯ ЛОКАЛЬНО НАМАГНИЧЕННОЙ СТАЛИ

© **Виталий Фёдорович Новиков, Сергей Михайлович Кулак*,
Камиль Рахимжанович Муратов, Владимир Викторович Проботюк**

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

*Статья поступила 25 марта 2023 г. Поступила после доработки 31 марта 2023 г.
Принята к публикации 24 июля 2023 г.*

Для повышения точности определения механических напряжений в стали методом магнитоупругого размагничивания (магнитоупругой памяти) дополнительно измеряют магнитоупругую чувствительность материала к упругим напряжениям путем приложения или снятия дополнительной нагрузки известной величины. В работе представлены результаты исследования магнитоупругого размагничивания локально намагниченной стали путем вариаций напряжений одноосного растяжения или сжатия на фоне базовой нагрузки. Проведена оценка магнитоупругой чувствительности исследуемой стали в нагруженном состоянии к вариативным напряжениям. Показано, что определение магнитоупругой чувствительности стали к вариативным нагрузкам позволяет повысить точность оценки базовых напряжений в стальной конструкции магнитоупругими методами. Установлено, что уменьшение напряженности магнитного поля рассеяния локальной остаточной намагниченности стали после вариативного нагружения (или разгрузки) экспоненциально зависит от величины испытываемых ею базовых напряжений. Показана возможность контроля одноосных механических напряжений в стальных конструкциях в режиме магнитоупругой памяти, основанном на зависимости напряженности магнитного поля рассеяния локальной остаточной намагниченности стали от испытываемых ею одноосных напряжений. Предложен способ контроля одноосных напряжений в элементах стальных конструкций методом магнитоупругой памяти с учетом измеренной магнитоупругой чувствительности материала. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методики контроля напряженно-деформированного состояния стальных конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации одновременно статические и динамические нагрузки.

Ключевые слова: магнитоупругое размагничивание; напряженное состояние; варьируемые напряжения; локальное намагничивание.

STUDY OF MAGNETOELASTIC DEMAGNETIZATION OF LOCALLY MAGNETIZED STEEL

© **Vitaly F. Novikov, Sergey M. Kulak*, Kamil R. Muratov, Vladimir V. Probotyuk**

Tyumen Industrial University, 38, ul. Volodarskogo, Tyumen, 625000, Russia; *e-mail: kulaksm@tyuiu.ru

Received March 25, 2023. Revised March 31, 2023. Accepted July 24, 2023.

To improve the accuracy of determining mechanical stresses in steel by the method of magnetoelastic demagnetization (magnetoelastic memory), the magnetoelastic sensitivity of the material to elastic stresses is additionally measured by applying or removing an additional load of a known value. We present the results of studying the magnetoelastic demagnetization of locally magnetized steel by varying stresses of the uniaxial tension or compression against a background of the base load. The magnetoelastic sensitivity of the steel in a loaded state to variable stresses has been assessed. It is shown that the determination of the magnetoelastic sensitivity of the steel to variable loads makes it possible to improve the accuracy of estimating base stresses in the steel structure using magnetoelastic methods. It is revealed that a decrease in the strength of the magnetic scattering field of the local residual magnetization (LRM) of the steel after variable loading (or unloading) exponentially depends on the magnitude of the base stresses. The possibility of controlling the uniaxial mechanical stresses in steel structures in the magnetoelastic memory mode which is based on the dependence of the strength of magnetic scattering field of the local residual magnetization of the steel on the uniaxial stresses is shown. A method for monitoring uniaxial stresses in the elements of steel structures by the method of magnetoelastic memory is proposed using the measured magnetoelastic sensitivity of the material. The results obtained can be used in the development of a

method for monitoring the stress-strain state of steel structures during operation under the simultaneous effect of static and dynamic loads.

Keywords: magnetoelastic demagnetization; stress state; variable stresses; local magnetization.

Введение

Параметры петли гистерезиса ферромагнетика под действием упругой деформации заметно меняются. На этой основе разработаны методы и приборы для контроля напряженно-деформированного состояния (НДС) сталей, работа которых базируется на анизотропии магнитной проницаемости, коэрцитивной силы, остаточной намагниченности, продольной и поперечной магнито-стрикции, наводимой упругой одноосной деформацией [1 – 9]. Для контроля НДС используют также методы магнитоупругого намагничивания (магнитной памяти) (ГОСТ Р 52005–2003) [10] и магнитоупругого размагничивания (магнитоупругой памяти — МУП). Метод МУП заключается в необратимом уменьшении напряженности магнитного поля рассеяния ее локальной остаточной намагниченности M_r при силовом воздействии [11 – 15]. Отметим, что в случае сложного нагружения анизотропия магнитных свойств стали может сглаживаться, а выходной сигнал уменьшаться [1].

На точность контроля напряжений в стали влияет разброс магнитных и магнитоупругих свойств, связанный с химическим составом, технологией изготовления и режимом термической обработки материала. Для уменьшения погрешностей применяют двухпараметровый подход, включающий дополнительное нагружение (вариации напряжений) [9]. Заметим, что напряжения в нагруженном объекте могут дозированно увеличиваться или уменьшаться (метод тензодобавок). Так, для контроля осевых напряжений, например, трубопровода методом МУП дозированная нагрузка, требуемая для определения основного напряжения, достигается уменьшением/восстановлением внутреннего давления в трубе [11]. Дополнительное динамическое нагружение (в случае, например, несущей балки моста) может обеспечиваться с помощью пружинного ударника [14, 15].

Вместе с тем применение известных магнитных методов контроля НДС стали ограничено существенной систематической ошибкой, связанной с разбросом магнитных свойств материала. Отличающиеся исходная магнитная и кристаллографическая анизотропии приводят к разбросу магнитоупругой чувствительности даже в рамках одной марки стали [15]. Поэтому разработка новых методов контроля НДС для обеспечения большей достоверности получаемых результатов актуальна.

Цель работы — исследование магнитоупругого размагничивания локально намагниченной стали путем вариаций напряжений на фоне базовой нагрузки.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали образцы стали 09Г2С в состоянии поставки [15]. Из двух стальных пластин (толщина — 6 мм), разделенных дюралевой пластиной, с помощью заклепок изготавливали трехслойную сборку размером $16,5 \times 29 \times 255$ мм. Локальная остаточная намагниченность (ЛОН) формировалась контактом одного из полюсов постоянного магнита с поверхностью стали или коротким импульсом разрядного тока конденсаторов через намагничивающую катушку (диаметр — 50 мм). Максимальная напряженность импульса магнитного поля в намагничивающей катушке составляла порядка 10^5 А/м. Нормальную составляющую напряженности магнитного поля рассеяния H на поверхности пластин измеряли с помощью феррозондового датчика, помещенного в центр ЛОН. Напряжения растяжения и сжатия σ образцов, формируемые трехточечным изгибом, определяли с использованием тензомоста и тензодатчика, наклеиваемого вблизи зоны намагничивания. Параметры H и σ регистрировали на компьютере с помощью АЦП и пакета программ LabVIEW [15].

При испытаниях в образце создавали базовую нагрузку σ (400 МПа), проводили локальное намагничивание выбранного участка (до 5 раз), измеряли величину напряженности магнитного поля рассеяния ЛОН H_0 . Затем нагрузку меняли (в частности, уменьшали по абсолютному значению на $\Delta\sigma_b = 50, 100$ и 150 МПа) и возвращали к исходному уровню, повторно регистрируя H .

Обсуждение результатов

На рис. 1 для стали 09Г2С приведено изменение напряженности магнитного поля рассеяния ЛОН ($\Delta\sigma_b = 50$ МПа) при различных значениях основного (базового) напряжения растяжения σ в диапазоне $400 - 0$ МПа.

Видно, что нормальная составляющая напряженности магнитного поля рассеяния H локально намагниченного участка стали (высота пиков) с ростом нагрузки σ вначале практически не меняется, а затем уменьшается. Снижение σ с 400 до 350 МПа приводит к уменьшению величины H

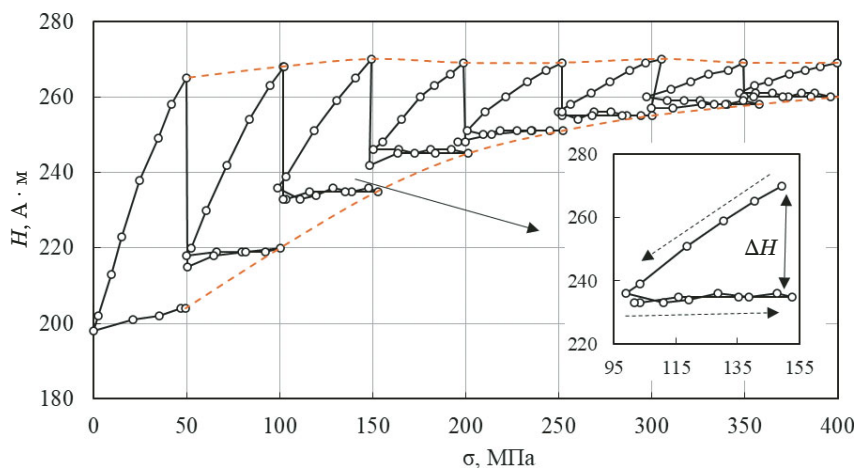


Рис. 1. Зависимость напряженности магнитного поля рассеяния ЛОН H от напряжения растяжения σ (на врезке — локальный сегмент изменения H при уменьшении базовой нагрузки σ от 150 до 100 МПа и ее последующем восстановлении на прежний уровень)

Fig. 1. Dependence of the strength H of the magnetic scattering field of LRM on the tensile stress σ (on the inset — a local segment of changes in H with a decrease in the base load σ from 150 to 100 MPa and its subsequent restoration to the previous level)

до 261 А/м. При возврате к прежней нагрузке (400 МПа) H практически не меняется (260 А/м).

Последующие аналогичные циклы (разгрузка — возврат к исходному уровню) по характеру изменения $H(\Delta\sigma_b)$ качественно похожи, но количественно заметно отличаются тем, что при уменьшении базовых напряжений σ увеличивается абсолютная величина изменения напряженности поля $\Delta H = H_0 - H$ при одинаковой амплитуде вариации напряжений ($\Delta\sigma_b = 50$ МПа).

На рис. 2 представлены зависимости изменения амплитуды напряженности поля ΔH от величины базовой (исходной) нагрузки растяжения (сжатия) σ после ее снятия и возврата к исходному значению ($\Delta\sigma_b = 50$ и 100 МПа). Видно, что чем больше значение $\Delta\sigma_b$, тем выше расположение кривой. В целом чувствительность стали к размагничиванию при растяжении несколько выше, чем при сжатии.

Заметим, что при положительных вариациях напряжения (увеличение базовой нагрузки и возврат к ней) в случае растяжения и сжатия напряженность поля ЛОН меняется немонотонно и поэтому не рассматривалась с точки зрения возможности применения для контроля НДС.

Экспоненциальная зависимость для $H(\sigma)$, наблюдающаяся при нагружении растяжением и сжатием от нулевого значения, имеет следующий вид [16]:

$$H = Ae^{-\alpha\sigma} + B, \quad H_0 = A + B,$$

где H — напряженность магнитного поля рассеяния ЛОН после приложения и снятия нагрузки от нулевого значения; H_0 — напряженность магнитного поля рассеяния ЛОН после намагничи-

вания стали; A, B — постоянные для каждой марки стали (определяются эмпирически); α — дифференциальная магнитоупругая чувствительность стали; σ — базовое напряжение.

Параметры уравнения, полученные для описания убыли ΔH магнитного поля рассеяния ЛОН стали 09Г2С при растяжении, составили: $A = 93,06$ А/м, $B = 1,52$ А/м, $\sigma = 0,0068$ МПа⁻¹ — для $\Delta\sigma_b = 50$ МПа; $A = 128,26$ А/м, $B = 3,35$ А/м, $\sigma = 0,005681$ МПа⁻¹ — для $\Delta\sigma_b = 100$ МПа.

Теоретические экспоненциальные зависимости изменения напряженности магнитного поля рассеяния ЛОН, вызванного отрицательной вариацией базовых напряжений растяжения и сжатия на величину $\Delta\sigma_b = 50$ и 100 МПа соответственно (см. рис. 2, сплошная и пунктирная линии), показывают, что аппроксимация данных эксперимента экспоненциальной зависимостью удовлетворительна. Относительное отклонение полученных результатов — 5,8 %.

ЛОН — замкнутая магнитная структура, имеющая магнитный момент и пространственное распределение силовых линий магнитной индукции внутри и вне ферромагнетика (напряженность магнитного поля рассеяния) [16]. Состояние ЛОН ферромагнетика можно считать метастабильным, оно разрушается под действием механических напряжений.

При приложении напряжений в стали создается наведенная анизотропия магнитных свойств, обусловленная магнитоупругой энергией. При этом происходит перестройка доменной структуры. Например, при растяжении ($\lambda_{100} > 0$) формируется структура доменов типа «легкого конуса» (легкой оси), при сжатии образуется текстура типа «легкая плоскость». При локальном

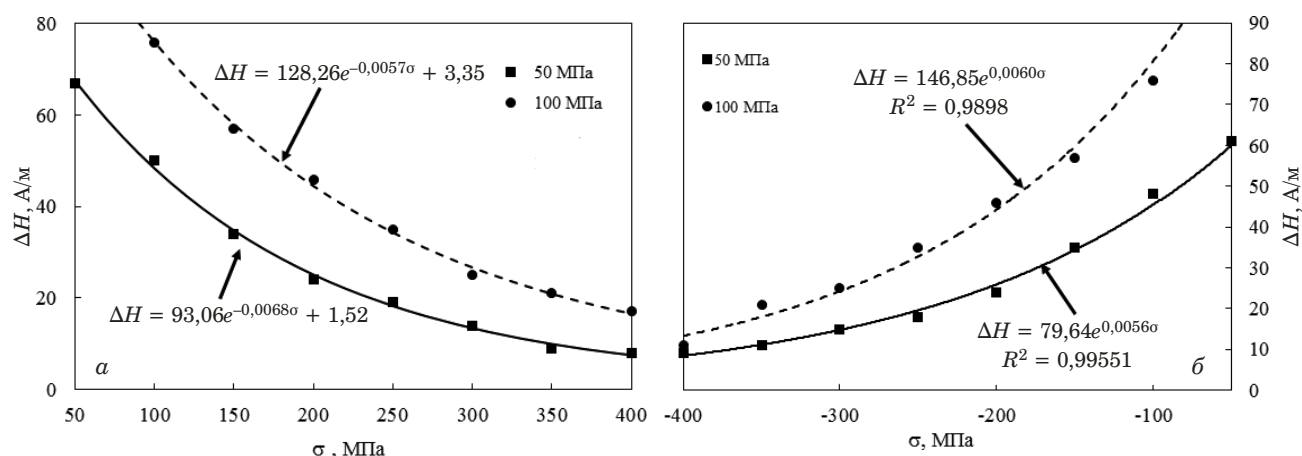


Рис. 2. Зависимости изменения напряженности магнитного поля рассеяния ΔH ЛОН от базовой нагрузки σ растяжения (а) и сжатия (б) при $\Delta\sigma_b = 50$ (■) и 100 МПа (●)

Fig. 2. Dependence of changes in the strength ΔH of the magnetic scattering field of LRM on the base load σ (tensile (a) and compression (b)) for $\Delta\sigma_b = 50$ (■) and 100 MPa (●)

намагничивании магнитная текстура стали меняется с учетом изменений магнитостатической и магнитоупругой энергий. Достигается новый минимум энергии системы.

Благодаря гистерезису создается остаточное намагниченное метастабильное состояние стали (ферромагнетика). При изменении механических напряжений в ферромагнетике равновесие сил, связанных с его магнитоупругой и магнитостатической энергиями, нарушается. Часть доменных границ выходит из локальных минимумов энергии, преодолевает энергетический барьер и под действием давления внутреннего размагничивающего поля свободно перемещается, пока не встретит новый более высокий энергетический барьер. В результате происходит размагничивание ферромагнетика и убыль его магнитостатической энергии. Эффект размагничивания будет определяться исходной магнитной текстурой и соотношением базовых (σ) и вариативных ($\Delta\sigma_b$) напряжений. Магнитная текстура при небольших базовых нагрузках легко перестраивается при вариативных напряжениях и медленнее (тяжелее) при их увеличении. Поэтому чем больше базовая нагрузка σ и меньше отношение вариативной к базовой нагрузке $\Delta\sigma_b/\sigma$, тем меньше изменение напряженности ΔH поля рассеяния ЛОН ферромагнетика.

Экспериментально установленное изменение напряженности магнитного поля рассеяния ЛОН от базовых напряжений растяжения и сжатия $\Delta H(\sigma)$ хорошо описывается экспоненциальной зависимостью (см. рис. 2). Ярко выраженная закономерность изменения напряженности магнитного поля рассеяния ЛОН, вызванного механическими напряжениями, хорошая повторяемость результатов позволяют использовать данное явление для контроля напряжений с помощью гра-

дуировочной кривой определенной марки стали, снятой в лаборатории.

Для практического применения наблюдаемого явления (определения базовой нагрузки σ на выбранную опору, сваю, балку и др.) необходимо использовать тензодатчики или чувствительные датчики деформации, снять начальные показания тензометра. При применении отрицательной вариативной нагрузки локальное намагничивание проводится в момент максимального нагружения исследуемой конструкции. Например, тензометр зафиксировал изменение нагрузки $\Delta\sigma_b$ на несущую опору или балку конструкции. В это время на выбранном элементе конструкции проводится локальное намагничивание, и затем измеряется начальное значение напряженности H_0 магнитного поля рассеяния ЛОН. При разгрузке на контролируемую величину $\Delta\sigma_b$, являющуюся частью максимальной $\sigma_{\max}$, снимаются показания магнито- и тензометра. Так как при возврате нагрузки к первоначальному значению поле рассеяния ЛОН практически не меняется (см. рис. 1), измеренное изменение напряженности поля ΔH после снятия нагрузки и будет вариативным полем для нагрузки ($\sigma_{\max} = \sigma + \Delta\sigma_b$). Далее по измеренным ΔH и $\Delta\sigma_b$ вычисляется абсолютная ($\Delta H/\Delta\sigma_b$) или относительная ($\Delta H/(H_0\Delta\sigma_b)$) магнитоупругая чувствительность стали. После построения части экспоненциальной кривой размагничивания по приведенной формуле вычисляются коэффициенты A и B . Оценивается соответствие магнитоупругих свойств градуировочному графику стали, определяется базовая нагрузка σ на опору или балку.

На практике вариативная нагрузка $\Delta\sigma_b$ может быть разной, а величина $\Delta H/(H_0\Delta\sigma_b)$ нелинейно зависит от напряжения σ . Поэтому необходимо выяснить, как скажется изменение $\Delta\sigma_b$ на

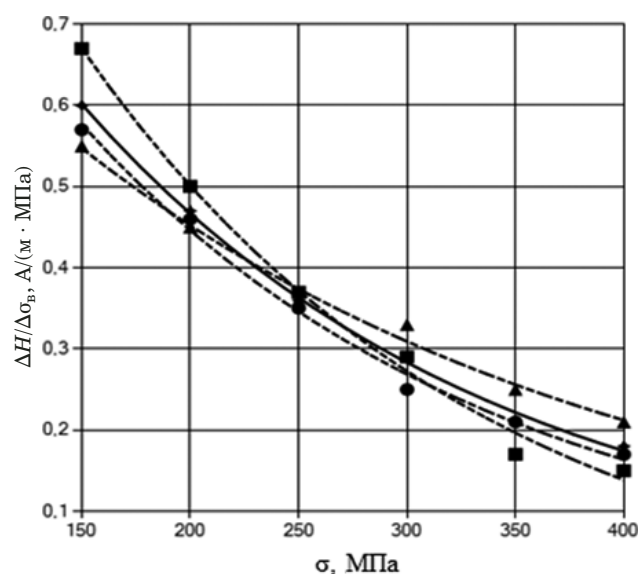


Рис. 3. Зависимости абсолютной магнитоупругой чувствительности $\Delta H/\Delta\sigma_v$ от базовой нагрузки растяжения σ при $\Delta\sigma_v = 50$ (■), 100 (●) и 150 МПа (▲) (усредненные (◆) и расчетные (сплошная линия) значения)

Fig. 3. Dependence of the absolute magnetoelastic sensitivity $\Delta H/\Delta\sigma_v$ on the base tensile load σ for $\Delta\sigma_v = 50$ (■), 100 (●), and 150 МПа (▲) (averaged (◆) and calculated (solid line) values)

относительной магнитоупругой чувствительности $\Delta H/(H_0\Delta\sigma_v)$. Для этого на стальных образцах исследовали зависимость $\Delta H/\Delta\sigma_v$ от величины основной базовой нагрузки σ при различных значениях вариативной нагрузки $\Delta\sigma_v$ (50, 100 и 150 МПа).

На рис. 3 приведены зависимости абсолютной магнитоупругой чувствительности $\Lambda = \Delta H/\Delta\sigma_v$ от базовой нагрузки растяжения σ для $\Delta\sigma_v = 50$ и 100 МПа (диапазон σ — 50 – 400 МПа) и 50, 100 и 150 МПа (диапазон σ — 150 – 400 МПа).

Видно, что чем меньше вариативная нагрузка $\Delta\sigma_v$, тем круче кривая зависимости. При $\sigma = 250$ МПа значения $\Delta H/\Delta\sigma_v$ практически совпадают, а при начальных и максимальных нагрузках наблюдается их существенный разброс. Поэтому чем меньше диапазон изменения вариативной нагрузки $\Delta\sigma_v$, тем меньше погрешность определения базовой нагрузки σ .

Для построения зависимостей усредненных экспериментальных и теоретических (расчетных) значений абсолютной магнитоупругой чувствительности от напряжений растяжения σ провели усреднение величин Λ для вариативных нагрузок растяжения $\Delta\sigma_v = 50, 100$ и 150 МПа при равных значениях σ в диапазоне 150 – 400 МПа. Параметры расчетных экспоненциальных зависимостей магнитоупругой чувствительности $\Lambda = \Delta H/\Delta\sigma_v$ стали 09Г2С от базовой нагрузки растяжения σ составили: $A = 1,61$ А/(м · МПа), $B =$

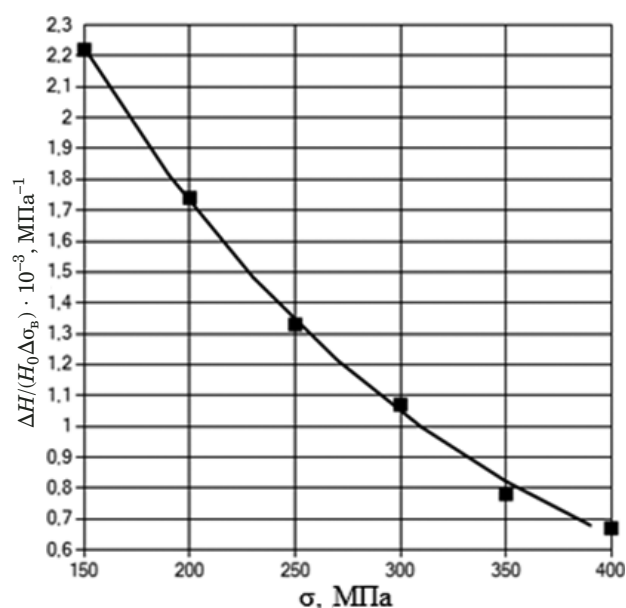


Рис. 4. Зависимость относительной магнитоупругой чувствительности $\Delta H/(H_0\Delta\sigma_v)$, усредненной по трем значениям амплитуды разгружающих вариаций $\Delta\sigma_v = 50, 100$ и 150 МПа, от базовой растягивающей нагрузки σ

Fig. 4. Dependence of the relative magnetoelastic sensitivity $\Delta H/(H_0\Delta\sigma_v)$ (averaged over three values of the amplitude of unloading variations $\Delta\sigma_v = 50, 100, 150$ МПа) on the base tensile load σ

$= -0,051$ А/(м · МПа), $\alpha = 0,0053$ МПа⁻¹ — для $\Delta\sigma_v = 50$ МПа; $A = 1,24$ А/(м · МПа), $B = 0,011$ А/(м · МПа), $\alpha = 0,0052$ МПа⁻¹ — для $\Delta\sigma_v = 100$ МПа; $A = 0,97$ А/(м · МПа), $B = 0,0063$ А/(м · МПа), $\alpha = 0,0039$ МПа⁻¹ — для $\Delta\sigma_v = 150$ МПа. Для усредненной экспоненты: $A = 1,28$ А/(м · МПа), $B = 0,017$ А/(м · МПа), $\alpha = 0,0052$ МПа⁻¹.

Зависимость усредненной по трем значениям вариативной нагрузки $\Delta\sigma_v = 50, 100, 150$ МПа относительной магнитоупругой чувствительности $\Delta H/(H_0\Delta\sigma_v)$ от напряжений осевого растяжения σ представлена на рис. 4. Она может быть использована в качестве градуировочной зависимости при контроле напряжений в стали при растяжении. Сплошной линией показана аппроксимация экспериментального результата экспоненциальной зависимостью с параметрами: $A = 4,76 \times 10^{-3}$ МПа⁻¹, $B = 0,080 \cdot 10^{-3}$ МПа⁻¹, $\alpha = 0,0053$ МПа⁻¹. Относительное отклонение экспериментальных данных от аппроксимирующей кривой — 1,8 %.

Отметим, что по результатам исследования магнитоупругого размагничивания сталей 60Г, 65Г, 17Г1С, Ст3 и 15ХСНД при их статическом и динамическом вариативном нагружении была определена магнитоупругая чувствительность к прикладываемым нагрузкам и ее зависимость от режима термообработки, уровня испытываемых напряжений [15, 17, 18]. Установлена связь маг-

нитоупругой чувствительности сталей, уровня упругих напряжений с коэрцитивной силой и магнитоотрицательностью. Предложенный способ контроля механических напряжений в режиме МУП с учетом измеренной магнитоупругой чувствительности при вариативном нагружении был применен на действующей стальной конструкции [14].

Заключение

Таким образом, проведенные испытания показали, что магнитоупругая чувствительность вариативного магнитоупругого размагничивания ЛОН стали 09Г2С монотонно убывает с увеличением базового напряжения. Зависимость изменения вариативной магнитоупругой чувствительности от величины базовой нагрузки носит экспоненциальный характер. Предложен метод определения базовой эксплуатационной нагрузки элемента стальной конструкции с помощью ее вариации. Такое вариативное изменение нагрузки контролируемой локально намагниченной стальной конструкции позволяет измерить магнитоупругую чувствительность стали к упругим напряжениям. При учете магнитоупругой чувствительности стали точность оценки ее механических напряжений магнитоупругим методом повышается на 20 – 30 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горкунов Э. С., Мушников А. Н. Магнитные методы оценки упругих напряжений в ферромагнитных сталях (обзор) / Контроль. Диагностика. 2020. Т. 23. № 12. С. 4 – 23. DOI: 10.14489/td.2020.12.pp.004-023
2. Горкунов Э. С., Задворкин С. М., Смирнов С. В. и др. Взаимосвязь между параметрами напряженно-деформированного состояния и магнитными характеристиками углеродистых сталей / Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 103. № 3. С. 322 – 327.
3. Новиков В. Ф., Бахарев М. С. Магнитная диагностика механических напряжений в ферромагнетиках. — Тюмень: Вектор Бук, 2001. — 220 с.
4. Матюк В. Ф., Кулагин В. Н. Контроль структуры, механических свойств и напряженного состояния ферромагнитных изделий методом коэрцитиметрии / Неразрушающий контроль и диагностика. 2010. № 3. С. 1 – 14.
5. Мужицкий В. Ф., Попов Б. Е., Безлюдько Г. Я. Магнитный контроль напряженно-деформированного состояния и остаточного ресурса стальных металлоконструкций подъемных сооружений и сосудов, работающих под давлением / Дефектоскопия. 2001. № 1. С. 38 – 46.
6. Губский С. А., Сухомлин В. И., Волох В. И. Контроль напряженного состояния сталей по коэрцитивной силе / Машинобудованья. 2014. № 13. С. 6 – 10.
7. Мирошников В. В., Завальнюк О. П. Исследование возможностей контроля упругих напряжений по величине остаточной намагниченности металла / Вестник НТУ «ХПИ». 2013. № 34. С. 12 – 17.
8. Деордиев Г. И., Бикташев Т. К. Магнитоотрицательный способ контроля напряжений в элементах металлоконструкций / Дефектоскопия. 1977. № 3. С. 82 – 92.

9. Правдин Л. С., Бурцева В. А. Особенности изменения намагниченности и магнитоотрицательности от малых приращений упругих напряжений и магнитного поля на примере малоуглеродистой стали / Дефектоскопия. 1992. № 4. С. 29 – 38.
10. Дубов А. А. Диагностика котельных труб с использованием магнитной памяти металла. — М.: Энергоатомиздат, 1995. — 111 с.
11. Новиков В. Ф., Важенни Ю. И., Бахарев М. С. и др. Диагностика мест повышенной разрушаемости трубопровода. — М.: Недра-Бизнесцентр, 2009. — 200 с.
12. Kulak S. M., Novikov V. F., Baranov A. V. Control of Mechanical Stresses of High Pressure Container Walls by Magnetoelastic Method / Transport and Storage of Hydrocarbons IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 154. P. 012004. DOI: 10.1088/1757-899X/154/1/012004
13. Novikov V. F., Muratov K. R., Kulak S. M., et al. On controlling stresses in a complexly loaded steel construction by magnetoelastic demagnetization / Russian journal of nondestructive testing. 2016. Vol. 52. N 6. P. 357 – 361.
14. Новиков В. Ф., Кулак С. М., Андреев В. О. О контроле напряженно-деформированного состояния стальных мостовых конструкций методом магнитоупругого размагничивания / Строительная механика и расчет сооружений. 2020. № 4(291). С. 3 – 7. DOI: 10.37538/0039-2383.2020.4.3.7
15. Новиков В. Ф., Кулак С. М., Парахин А. С. Определение осевых напряжений стали в режиме памяти по экспоненциальному закону магнитоупругого размагничивания / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 54 – 62. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-54-62
16. Мельгуй М. А. Магнитный контроль механических свойств сталей. — Минск: Наука и техника, 1980. — 184 с.
17. Novikov V. F., Kulak S. M., Muratov K. R., Parakhin A. S. Relationship between Magnetoelastic Sensitivity of Magnetoelastic Demagnetization of Steels 60G and 65G and Coercive Force and Magnetostriction / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2022. Vol. 58. N 6. P. 479 – 487. DOI: 10.1134/S1061830922060079
18. Novikov V. F., Kulak S. M., Parakhin A. S. Testing Uniaxial Stresses in Steels with Allowance for Their Magnetoelastic Sensitivity / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2021. Vol. 57. N 4. P. 310 – 319. DOI: 10.1134/S1061830921040082

REFERENCES

1. Gorkunov E. S., Mushnikov A. N. Magnetic methods for estimating elastic stresses in ferromagnetic steels (review) / Kontrol'. Diagn. 2020. Vol. 23. N 12. P. 4 – 23 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.20.12.pp.004-023
2. Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., Smirnov S. V., et al. The relationship between the parameters of the stress-strain state and the magnetic characteristics of carbon steels / Fiz. Met. Metalloved. 2007. Vol. 103. N 3. P. 322 – 327 [in Russian].
3. Novikov V. F., Bakharev M. S. Magnetic diagnostics of mechanical stresses in ferromagnets. — Tyumen: Vektor Book, 2001. — 220 p. [in Russian].
4. Matyuk V. F., Kalugin V. N. Control of structure, mechanical properties and stress state of ferromagnetic products by the method of coercitometry / Nerazr. Kontrol' Diagn. 2010. N 3. P. 1 – 14 [in Russian].
5. Muzhitsky V. F., Popov B. E., Bezlyudko G. Ya. Magnetic control of the stress-strain state and residual life of steel metal structures of lifting structures and vessels operating under pressure / Defektoskopiya. 2001. N 1. P. 38 – 46 [in Russian].
6. Gubsky S. A., Sukhomlin V. I., Volokh V. I. Control of the stressed state of steels by coercive force / Mashinobudovannya. 2014. N 13. P. 6 – 10 [in Russian].
7. Miroshnikov V. V., Zavalnyuk O. P. Investigation of the possibilities of controlling elastic stresses by the magnitude of the residual magnetization of the metal / Vestn. NTU "XPII". 2013. N 34. P. 12 – 17 [in Russian].

8. **Deordiev G. I., Biktashev T. K.** Magnetostatic method for controlling stresses in elements of metal structures / Defektoskopiya. 1977. N 3. P. 82 – 92 [in Russian].
9. **Pravdin L. S., Burtseva V. A.** Peculiarities of change in magnetization and magnetostriction from small increments of elastic stresses and magnetic field on the example of mild steel / Defektoskopiya. 1992. N 4. P. 29 – 38 [in Russian].
10. **Dubov A. A.** Diagnosis of boiler pipes using metal magnetic memory. — Moscow: Énergoatomizdat, 1995. — 111 p. [in Russian].
11. **Novikov V. F., Vazhenin Yu. I., Bakharev M. S., et al.** Diagnosis of areas of increased pipeline destructibility. — Moscow: Nedra-Business Center, 2009. — 200 p. [in Russian].
12. **Kulak S. M., Novikov V. F., Baranov A. V.** Control of Mechanical Stresses of High Pressure Container Walls by Magnetoelastic Method / Transport and Storage of Hydrocarbons IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 154. P. 012004. DOI: 10.1088/1757-899X/154/1/012004
13. **Novikov V. F., Muratov K. R., Kulak S. M., et al.** On controlling stresses in a complexly loaded steel construction by magnetoelastic demagnetization / Russian journal of nondestructive testing. 2016. Vol. 52. N 6. P. 357 – 361.
14. **Novikov V. F., Kulak S. M., Andreev V. O.** On the control of the stress-strain state of steel bridge structures by the method of magnetoelastic demagnetization / Structural mechanics and calculation of structures. 2020. N 4(291). P. 3 – 7 [in Russian]. DOI: 10.37538/0039-2383.2020.4.3.7
15. **Novikov V. F., Kulak S. M., Parakhin A. S.** Determination of axial stresses of steel in the memory mode according to the exponential law of magnetoelastic demagnetization / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 6. P. 54 – 62 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-54-62
16. **Melgui M. A.** Magnetic control of mechanical properties of steels. — Minsk: Nauka i tekhnika, 1980. — 184 p. [in Russian].
17. **Novikov V. F., Kulak S. M., Muratov K. R., Parakhin A. S.** Relationship between Magnetoelastic Sensitivity of Magnetoelastic Demagnetization of Steels 60G and 65G and Coercive Force and Magnetostriction / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2022. Vol. 58. N 6. P. 479 – 487. DOI: 10.1134/S1061830922060079
18. **Novikov V. F., Kulak S. M., Parakhin A. S.** Testing Uniaxial Stresses in Steels with Allowance for Their Magnetoelastic Sensitivity / Russian Journal of Nondestructive Testing. 2021. Vol. 57. N 4. P. 310 – 319. DOI: 10.1134/S1061830921040082

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-48-52>

INFLUENCE OF THE IRON ADDITIVE ON THE MICROSTRUCTURAL BEHAVIOR OF AN ALUMINUM-COPPER FOUNDRY ALLOY B206

© **Rassim Younes,^{1*} Mohamed Bournane,² Abdelhek Idir,¹ Issam Bouklouche,¹ Mohand Amokrane Bradai,¹ Abdelhamid Sadeddine¹**

¹ Laboratoire de Mécanique, Matériaux et énergétique (L2ME), Faculté de Technologie, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie; e-mail: rassim.younes@univ-bejaia.dz

² Université du Québec à Chicoutimi, 255 Boulevard de Université, Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada.

Received January 12, 2023. Revised March 14, 2023. Accepted April 17, 2023.

Although used and studied since the beginning of the century, the mechanical properties of aluminum-based structural hardening alloys still conceal some secrets that metallurgists are trying to uncover. In this work we are interested in aluminum alloys and more particularly in an Al-Cu alloy. The main objective of this work was to study the influence of structural hardening heat treatments on the evolution of the mechanical and structural properties of B206 alloys. For that, we used several experimental methods adapted to this kind of scientific work. We quote essentially: the thermal treatments of setting in hardening, as well as measurements of the hardness. The analysis of the experimental results obtained by these methods allowed us to explain and to affirm that Al-Cu alloys do not give appreciable structural hardening; because of the difficulty of diffusion of iron and silicon which influences the treatment and brought in a general way to the precipitation of the phase β ; plays an important role in the evolution of the mechanical characteristics of Al-Cu alloys.

Keywords: aluminum; Vickers hardness; microstructure.

INTRODUCTION

Aluminum in its pure state has poor mechanical characteristics making it impossible to use in the construction of mechanical structures. On the other hand, the addition of additive elements with adequate heat treatments causes the precipitation of a number of phases in the aluminum matrix. It should be noted that there are several families of wrought aluminum alloys that differ in their main additive elements; Al-Cu (2000 series), Al-Mn (3000 series), Al-Si (4000 series), Al-Mg (5000 series), Al-Mg-Si (6000 series) and Al-Mg-Zn alloys (7000 series). The low density of aluminum alloys with good mechanical strength is of interest to the transportation industry (rail, ship, road, aerospace) [1 – 4]. Currently, aluminum alloys are widely used to reduce the weight of the vehicle and therefore save energy [5 – 7].

Aluminium-copper foundry alloy B206 is a widely used material in the automotive and aerospace industries due to its excellent combination of mechanical properties and casting characteristics. The B206 alloy had generally dendritic microstructure with intermetallic compounds distributed along the grain boundaries [8, 9]. The previous research show clearly the presence of copper-rich particles, identified as CuAl_2 and CuAl phases, which has a significant effect on the mechanical properties of the alloy [10, 11].

Precipitation in aluminum alloys and the phenomenon of structural hardening are typical exam-

ples of a scientific problem where industrial innovation, research work and characterization equipment are progressing over time [12 – 16]. The mechanisms of structural hardening involve the blocking of dislocations by fine objects. The precipitation of a new phase from a supersaturated solid solution is the basis for structural hardening of alloys. The hardening of aluminum alloys by precipitation is characterized by the qualitative knowledge of the precipitation sequence and its influence on their mechanical properties [17 – 20].

The objective of this work is to study the influence of the addition of the element Iron on the microstructural behavior of the foundry alloy Al-Cu B206 in the cast state and in the naturally aged state. The work we have done, had as main objective, to study the influence of structural hardening heat treatments on the evolution of mechanical and structural properties of the alloy B206. For that, we used several experimental methods adapted to this kind of scientific work. We quote essentially: the thermal treatments of setting in hardening as well as measurements of hardness. In this study, the effect of heat treatment linked to microstructure and mechanical properties of B206 alloy were investigated using optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), and mechanical testing.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Materials. In this study, a commercial aluminum-copper alloy type B206 provided by the Center

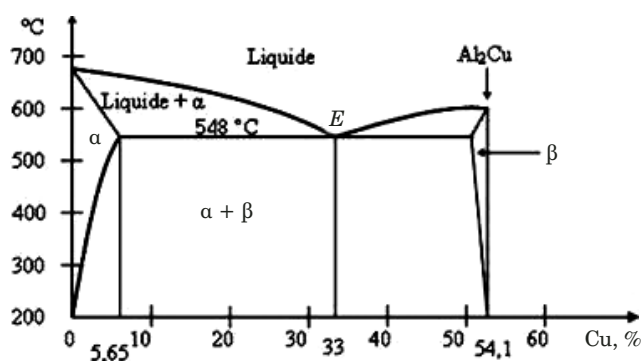


Fig. 1. Al-Cu equilibrium diagram

for Aluminum Research University of Quebec at Chicoutimi (Canada) was used, and its chemical composition is given in Tables 1 and 2. The alloy of the material was coded as follows: A(1106) and was developed from B206 base alloy with a Fe/Si = 1.83 ratio (Fig. 1). The material alloy has a low titanium content which is about 0.02 %. Their microstructures present large grains ($\geq 70 \mu\text{m}$) which thus favor an increased tendency to hot cracking which is a major defect for this family of alloys. Recent studies have shown that the Fe/Si ratio tends to reduce this major defect [21, 22].

Samples preparation. The specimens were fabricated from B206 bars in the cast state with a diameter of 12 mm and a thickness of 8 mm (Fig. 2). The specimens were subjected to different heat treatments.

Sample A0 was heat treated at temperature of 480°C for 2 h, followed by a rapid increase to 520°C within 1 hour. Subsequently, the specimens were maintained at 500°C for 2 h, after which the temperature was increased to 527°C in 1 h, and the specimens were kept at 527°C for 8 h. Finally, the specimens were quenched in water.

A21: Immediately after quenching, some samples undergo natural aging for 21 days.

A42: Immediately after quenching, other samples undergo natural aging for 42 days.

Method of characterization. The microstructure observations of the samples were carried out by metallographic observation using an LEICA DM LM optical microscope, equipped with a CCD camera coupled to a microcomputer. The X-ray diffraction analysis were recorded using an X'PERT PRO MRD type diffractometer from PANalytical, equipped with a copper anode X-ray tube. An acquisition time of 40 sec per angular step of 0.04° was used over the interval ranging from 40 to 100° (2θ). The identification of the crystalline phases were made by comparing the observed lines with those of the appropriate phases contained in the database.

The microhardness measurements are made on polished surfaces using a Vickers microhardness



Fig. 2. The samples based on B206 alloy

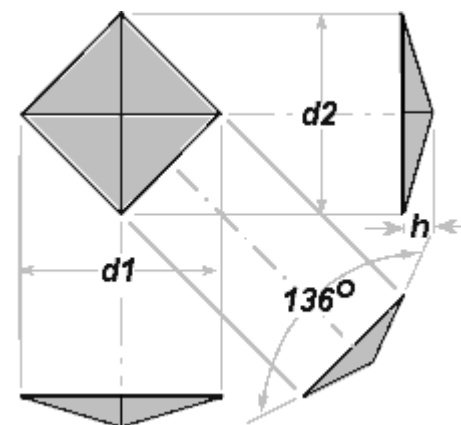


Fig. 3. Representative image of the Vickers hardness indenter

tester from Zeiss instrument (Fig. 3). Measurements were performed on the polished surface using 200 g load and three tests were performed for each sample.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Microstructures characterization. There was no obviously agglomerated structure on the flat surface, and no obvious cracks, faults and other defects, only a few small pores were found. It can be seen from Fig. 4 that the microstructure had two phases (a white phase and a black phase). We also notice the appearance of black precipitates in the form of lamellae on the grain boundaries and greyish spots on the matrix, probably inclusions. Therefore, some difference in morphologies of these samples can be highlighted, is that for the sample A0 obtained in the cast state (Fig. 4, a), the grain boundaries are wide and coarse but with the aging time of 21 days for the sample A2 (Fig. 4, b), the

Table 1. Chemical composition of B206 alloy, wt. %

Elements	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Ni
Composition	bal	4.60	0.01	0.06	0.40	0.25	<0.01

Table 2. Chemical compositions of B206 alloys with iron and silicon additions, wt. %

Elements	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Ni
Composition	bal	4.59	0.06	0.11	0.23	0.25	<0.01

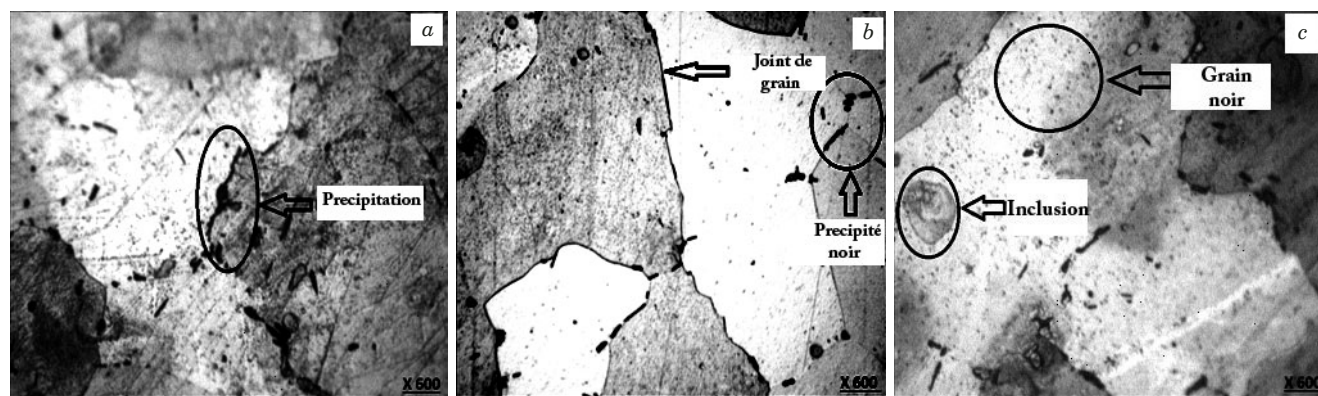


Fig. 4. Microstructure of aluminum alloy samples A0 (a), A21 (b), A42 (c)

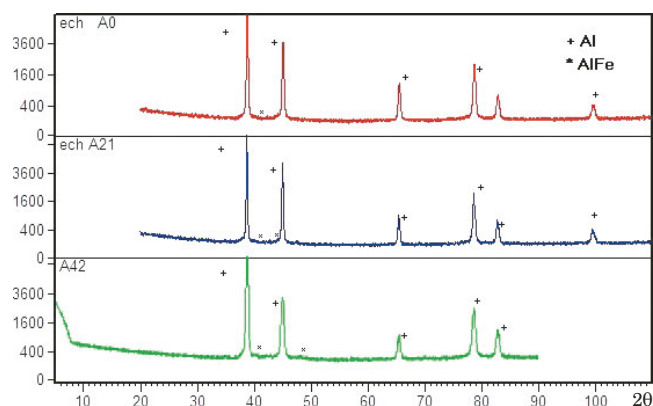


Fig. 5. X-ray diffraction spectrum of aluminum-based alloy samples A0, A21, A42

boundaries start to become finer and narrower. In contrast, sample A42 (Fig. 4, c) aged at 42 days shows small black grains at the grain boundaries. This can be explained by the segregation of iron.

Structural analysis by X-ray diffraction. Fig. 5 shows the XRD patterns of the samples. It can be clearly observed that the alloy phases clearly show very weak peaks associated with the very minority Al-Fe and $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ phases; these phases are probably also present in samples A0, A21 and A42 but in even lower proportions, which makes their peaks barely perceptible. This is related to the higher percentage of Iron. While the rest of the elements (including Si) are assimilated in the Aluminum (Al) matrix; the values of the crystalline parameter a of this solution are slightly larger since only Si, among the elements present, has a larger atomic volume than Aluminum and the proportions of the other elements are practically unchanged.

Table 3. FWHM widths of the different peaks of the treated Aluminum B206

Samples	A0	A21	A42
FWHM(111)	0.2711	0.1434	0.4123
FWHM(200)	0.281	0.1764	0.469

We also calculated the FWHM widths of the different peaks at the midpoint of the Al that reflect the residual stresses. The results are presented in Table 3.

The FWHM widths measurement reported in Table 3 demonstrate that the width of the peaks is more reduced in this order 21 days, raw and then at 42 days for the 2 types of samples. For the same class of sample A we can deduce that the stresses are more reduced in the samples at 21 days, considering that the contributions of the device and the sizes of crystallites are invariable since the recording was made by the same device and the samples underwent aging only at room temperature.

Vickers microhardness measurement. The microhardness of samples after heat treatment are determined and the same is compared with the values found from the two phases (Fig. 6). It can be seen that for the samples of the alloy family A, the black grains represented by the black phase are harder than the white grains represented by the white phase. In contrast, the dark phases of the samples A0 and A42 shows a higher microhardnesses than the samples having undergone an aging of 21 days A21 whereas the same observation is noticed for the white phases. This is probably due to the segregation of elements that can contribute to the hardening or softening of the material.

It is believed that the hardening mechanisms in crystalline materials are varied and therefore result from a decrease in the mobility of dislocations. In fact, the hardening a metal makes it potentially more fragile. It is then a question of finding a compromise between a greater resistance and an ability to deform. One of the causes of hardening can be attributed to interactions between dislocations. Indeed, when the deformation starts, the numerous dislocations created will interact to form an entanglement. The dislocations eventually become immobilized and the movement of new dislocations is considerably slowed down as they pass through this “forest” of immobile dislocations [23 – 26]. Heat treatments consist of maintaining at a high

enough temperature to dissolve the excess intermetallic phases and to level the concentrations in the solid solution [27 – 29]. As it was verified by L. Kiarodova et al., R. Carvalho et al. [30], the quenching conditions do not have, within the current limits, a great influence on the structure and properties of aluminous alloys.

CONCLUSIONS

The present work focuses on an experimental study on the microstructure of B206 Al-Cu alloys which present problems such as: hot cracking and degradation of mechanical properties. In this attempt, the study focuses mainly on the origin of these problems caused by impurities such as Iron etc. The effect of the addition of the Iron and Silicon elements and the influence of the Iron/Silicon ratio on the microstructural behavior of the Al-Cu B206 casting alloy in the cast state and natural aging were investigated. The main results obtained showed that:

the microstructures of the samples have two phases (white phase and black phase). They also revealed the appearance of black precipitates in the form of lamellae on the grain boundaries of all the samples;

results highlighted, that for the sample A0 obtained in the cast state, the grain boundaries are wide and coarse for the sample A0, but with the aging time of 21 days for the same sample, the boundaries start to become finer and narrower;

the X-ray diffraction analysis showed the presence of low intensity peaks associated with the parasitic phases AlFe and Al₇Cu₂Fe, which are in a very small minority on the type A samples. This is due to the low iron content;

the FWHM results showed that the residual stresses are lower for the samples aged at 21 days, but even more so for the A21 sample;

the hardness tests indicated an increase in the Vickers hardness of the samples of the A family with natural aging.

In the light of all these results, it can be concluded that natural aging at 21 days has a beneficial role on the improvement of mechanical properties for alloys. The addition of iron in large proportions to the raw alloy B206 has a negative effect on the microstructure of the alloy while silicon has no effect on the microstructure.

REFERENCES

1. **Kamal Jayaraj R., Malarvizhi S., Balasubramanian V.** Optimizing the micro-arc oxidation (MAO) parameters to attain coatings with minimum porosity and maximum hardness on the friction stir welded AA6061 aluminium alloy welds / *Defence Technology*. 2017. N 13. P. 111 – 117. DOI: 10.1016/j.dt.2017.03.003

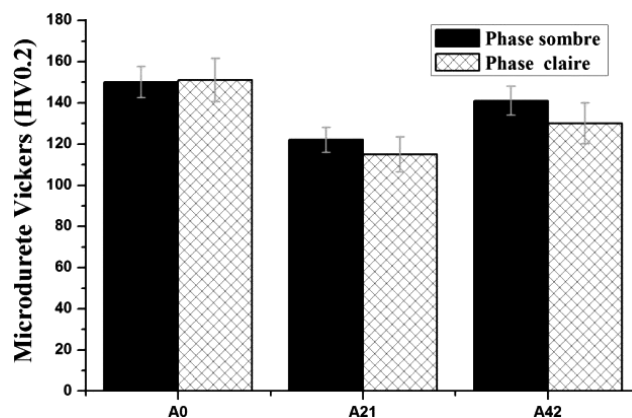


Fig. 6. Microhardness of the phases present in different microstructures under study

2. **Wang Xf., Guo Mx., Cao Ly., et al.** Effect of rolling geometry on the mechanical properties, microstructure and recrystallization texture of Al-Mg-Si alloys / *Int. J. Miner Metall Mater.* 2015. N 22. P. 738 – 747. DOI: 10.1007/s12613-015-1129-4
3. **Kolbeinsen L.** The beginning and the end of the aluminium value chain *Matériaux & Techniques / Norwegian University of Science and Technology — NTNU*. 2020. Vol. 108. P. 506.
4. **Ganjehfard K., Taghiabadi R., Noghani M., et al.** Tensile properties and hot tearing susceptibility of cast Al-Cu alloys containing excess Fe and Si / *Int. J. Miner. Met. Mater.* 2021. N 28. P. 718 – 728. DOI: 10.1007/s12613-020-2039-7
5. **Sheykh-jaberi F., Cockcroft S., Maijer D., Phillion A.** Comparison of the semi-solid constitutive behaviour of A356 and B206 aluminum foundry alloys / *J. Mater. Proc. Technol.* 2019. Vol. 266. P. 37. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2018.10.029
6. **Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., et al.** Effect of Zr, Cr and Sc on the Al-Mg-Si-Mn high-pressure die casting alloys / *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 759. P. 603. DOI: 10.1016/j.msea.2019.05.038
7. **Bai S., Perevoshchikova N., Sha Y., Wu X.** The effects of selective laser melting process parameters on relative density of the AlSi10Mg parts and suitable procedures of the Archimedes method / *Appl. Sci.* 2019. Vol. 9. N 3. P. 583. DOI: 10.3390/app9030583
8. **Bai Q., Li H., Du Q., et al.** Mechanical properties and constitutive behaviors of as-cast 7050 aluminum alloy from room temperature to above the solidus temperature / *Int. J. Miner. Met. Mater.* 2016. Vol. 23. P. 949 – 958. DOI: 10.1007/s12613-016-1311-3
9. **D'Elia F., Ravindran C., Sediako D., et al.** Hot tearing mechanisms of B206 aluminum-copper alloy / *Mater. Des.* 2014. Vol. 64. P. 44. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.07.024
10. **Yakovleva A. O., Belov N. A., Bazlova T. A., et al.** Effect of Low-Melting Metals (Pb, Bi, Cd, In) on the Structure, Phase Composition, and Properties of Casting Al – 5% Si – 4% Cu Alloy / *Phys. Met. Metallogr.* 2018. Vol. 119. P. 35 – 43. DOI: 10.1134/S0031918X18010167
11. **Belov N. A., Stolyarova O. O., Yakovleva A. O.** Effect of lead on the structure and phase composition of an Al – 5% Si – 4% Cu casting alloy / *Russ. Met. (Metally)*. 2016. P. 198 – 206.
12. **Ranganatha R., Kumar V., Anil Nandi S., et al.** Multi-stage heat treatment of aluminum alloy AA7049 / *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62632-1
13. **Spigarelli S., Evangelista E., McQueen H.** Study of hot workability of a heat treated AA6082 aluminum alloy / *Scripta Mater.* 2003. N 49. P. 179 – 183. DOI: 10.1016/S1359-6462(03)00206-9
14. **Zakir Hussain U. Khan, Chanda A., Ritura Jangid.** Fabrication and Hardness Analysis of F-MWCNTs Reinforced Aluminium Nanocomposite / *Proc. Eng.* 2017. Vol. 173. P. 1611 – 1618. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.12.262

15. **Pérez-Bustamante R., Bolaños-Morales D., Bonilla-Martínez J., et al.** Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying / *J. Alloys Compounds*. 2014. Vol. 615. P 578 – 582. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.225
16. **Lei Deng, Xinyun Wang, Junsong Jin, et al.** Spring back and hardness of aluminum alloy sheet part manufactured by warm forming process using non-isothermal dies / *Proc. Eng.* 2017. Vol. 207. P. 2388 – 2393. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.10.1013
17. **Tiryakioğlu M., Robinson J., Salazar-Guapuriche M., et al.** Hardness-strength relationships in the aluminum alloy 7010 / *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 631. P. 196 – 200. DOI: 10.1016/j.msea.2015.02.049
18. **Surya K., Rao S., Viswanath Allamraju K.** Effect on Micro-Hardness and Residual Stress in CNC Turning of Aluminium 7075 Alloy / *Mater. Today Proc.* 2017. Vol. 4. Part A. P. 975 – 981. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.01.109
19. **Sumesh Narayan, Ananthana Rayanan, Rajeshkannan.** Hardness, tensile and impact behaviour of hot forged aluminium metal matrix composites / *J. Mater. Res. Technol.* 2017. N 6. P. 213 – 219. DOI: 10.1016/j.jmrt.2016.09.006
20. **Kawasaki M., Saleh Alhajeri N., Cheng Xu, et al.** The development of hardness homogeneity in pure aluminum and aluminum alloy disks processed by high-pressure torsion / *Mater. Sci. Eng. A*. 529.2011. P. 345 – 351. DOI: 10.1007/s10853-006-0899-5
21. **Samuel A. M., Alkahtani S. A., Doty H. W., Samuel F. H.** Role of Zr and Sc addition in controlling the microstructure and tensile properties of aluminum, copper based alloys / *Mater. Design*. 2015. Vol. 88. P. 1134 – 1144. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.09.090
22. **Emad M. E., Nada H. A., Besisa A. A.** Aluminum titanate based ceramics from aluminum sludge waste / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Issue 13. P. 10277 – 10287.
23. **Hong Hue D., Tran V., Nguyen V., et al.** High strain-rate effect on microstructure evolution and plasticity of aluminum 5052 alloy nano-multilayer: A molecular dynamics study / *Vacuum*. 2022. Vol. 201. P. 111104. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111104
24. **Rokhlin L. L., Bocharov N. R., Leonova N. P., Sukhanov A. V.** The Effect of Additional Alloying with Sc and Sc + Zr on the Strength Properties of Al-Mg₂Si Alloys / *Industr. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 5 [in Russian].
25. **Petrova E., Dresvyannikov A., Galiullina N., Akhmadi Daryakenari M.** Measurements of the Size of Solid Oxide Particles by laser diffraction: Case Study of Aluminum Oxide / *Industr. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 8 [in Russian].
26. **Sbitneva S. V., Alexeev A. A., Kolobnev N. I.** Determination of the Characteristics of the Crystal Structure of the g-type Phases in Al-Mg-Si-Cu Alloys using Dark Field Image Defocusing Method / *Industr. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 12 [in Russian].
27. **Lombardi A., Sediako D., Ravindran C., Barati M.** Analysis of precipitation, dissolution and incipient melting of Al₂Cu in B206 Al alloy using in-situ neutron diffraction / *J. Alloys Compounds*. 2019. Vol. 784. P. 1017 – 1025. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.104
28. **Biwan Xu, Winnefeld F., Bin Ma, Rentsch D., Lothenbach B.** Influence of aluminum sulfate on properties and hydration of magnesium potassium phosphate / *Cement Concrete Res.* 2022. Vol. 156. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106788
29. **Pragathi P., Elansezhian R.** Studies on microstructural and mechanical properties of (Nano SiC + Waste Spent catalyst) reinforced aluminum matrix composites, materials today communication / *Mater. Today Comm.* 2022. Vol. 30. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.103204
30. **Carvalho A. L., Renaudin L. B., Zara A. J., Martins J. P.** Microstructure analysis of 7050 aluminum alloy processed by multistage aging treatments / *J. Alloys Compounds*. 2022. Vol. 907. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.164400

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-53-63>**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЖИВУЧЕСТИ ПЛАСТИНЫ
СО СКВОЗНОЙ ТРЕЩИНОЙ С УЧЕТОМ ДВУХОСНОГО
СТЕСНЕНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ПО ЕЕ ФРОНТУ**© Алексей Михайлович Покровский^{1*}, Юрий Григорьевич Матвиенко²,
Максим Петрович Егранов¹¹ Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1; *e-mail: pokrovsky@bmstu.ru² Институт машиноведения РАН им. А. А. Благонравова, Россия, 101000, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4.*Статья поступила 17 января 2023 г. Поступила после доработки 16 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Изложена методика оценки живучести пластинчатых элементов конструкций с учетом двухосного стеснения деформаций по фронту трещины нормального отрыва. Отмечено отсутствие литературных источников, в которых рост трещины прогнозировали бы с использованием T_{xx} - и T_{zz} -напряжений, являющихся несингулярными членами в разложении Вильямса для напряжений у вершины трещины. В основу расчета скорости роста усталостной трещины положено уравнение Пэриса, в которое вместо размаха обычного коэффициента интенсивности напряжений (КИН), подставляли размах эффективного КИН. При этом в выражение для эффективного КИН, кроме обычного КИН, входят T_{xx} - и T_{zz} -напряжения. Данный подход позволяет учесть при прогнозировании живучести, например, толщину пластины, что невозможно при использовании только КИН и T_{xx} -напряжений. Формула для эффективного КИН выведена на основе предположения, что тангенциальные напряжения в зоне предразрушения равны локальной прочности материала. При этом размер зоны предразрушения и локальная прочность материала определены с учетом T_{xx} - и T_{zz} -напряжений. В основу численного моделирования положена авторская конечно-элементная программа, позволяющая вычислять T_{xx} - и T_{zz} -напряжения по фронту сквозной трещины в пластине, подверженной циклическому одноосному и двухосному растяжению. Показано, что несингулярные T_{xx} -напряжения описывают влияние двухосности нагружения на долговечность, а T_{zz} -напряжения — влияние толщины пластины на долговечность. Установлено, что с увеличением толщины пластины из-за повышения стеснения деформаций по фронту трещины значение эффективного КИН возрастает, поэтому трещина растет быстрее, а долговечность снижается. Отмечено, что с повышением коэффициента асимметрии цикла нагружения при условии постоянного размаха напряжений максимальный эффективный КИН быстрее достигает критического значения, равного вязкости разрушения, поэтому долговечность при этом уменьшается. При одноосном циклическом растяжении долговечность, прогнозируемая по предлагаемой методике, выше, чем полученная при классическом подходе, когда в уравнение Пэриса подставляется размах обычного КИН. Для двухосного циклического растяжения пластины увеличение напряжений, направленных параллельно берегам трещины, приводит к повышению стеснения деформаций по фронту трещины, а следовательно, к снижению долговечности по сравнению с определенной классическим подходом. Другими словами, классическая теория не всегда дает консервативную оценку живучести, что свидетельствует о целесообразности использования разработанной методики расчета на живучесть с учетом двухосного стеснения деформаций по фронту трещины.

Ключевые слова: механика разрушения; эффективный коэффициент интенсивности напряжений; T -напряжения; живучесть; трещина нормального отрыва.

**PREDICTION OF THE DURABILITY OF A PLATE WITH A THROUGH CRACK
TAKING INTO ACCOUNT BIAXIAL CONSTRAINTS OF DEFORMATIONS
ALONG THE FRONT OF A NORMAL RUPTURE CRACK**© Alexei M. Pokrovskii^{1*}, Yury G. Matvienko², Maksim P. Egranov¹

¹ Bauman Moscow State Technical University, 5, 2-ya Baumanskaya ul., Moscow, 105005, Russia;

*e-mail: pokrovsky@bmstu.ru

² Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, 4, Maly Kharitonievsky per., Moscow, 101000, Russia.

Received January 17, 2023. Revised February 16, 2023. Accepted March 30, 2023.

A methodology for evaluating the durability of plate elements of structures taking into account biaxial constraints of deformations along the front of a normal rupture crack (Mode I crack) is presented. The absence of the available literature data in which the prediction of the crack growth is carried out using T_{xx} - and T_{zz} -stresses which are non-singular terms in the Williams expansion for stresses at the crack tip is noted. The calculation of the fatigue crack growth rate is based on the Paris equation in which the range of the effective SIF is used instead of the range of the usual stress intensity factor (SIF). In this case, the expression for the effective SIF includes T_{xx} - and T_{zz} -stresses in addition to the usual SIF. This approach provides taking into account, for example, the thickness of the plate for predicting the durability, which is impossible when only the SIF and T_{xx} -stresses are used. The formula for the effective SIF is derived proceeding from the assumption that tangential stresses in the pre-fracture zone are equal to the local strength of the material. In this case, the size of the pre-fracture zone and the local strength of the material are determined taking into account T_{xx} - and T_{zz} -stresses. The numerical simulation is based on the proprietary finite-element program which allows calculating T_{xx} - and T_{zz} -stresses at the front of a through crack in a plate subjected to cyclic uniaxial and biaxial tension. It is shown that nonsingular T_{xx} -stresses primarily describe the effect of biaxial loading on the survivability, whereas T_{zz} -stresses describe the effect of the plate thickness on the survivability. It is shown that with increasing thickness of the plate the value of the effective SIF increases due to the increased constraint along the crack front, thus increasing the crack growth rate and decreasing the survivability. With an increase in the stress ratio R , under the condition of a constant stress range, the maximum effective SIF reaches the critical value equal to the fracture toughness much faster thus reducing the durability. It is shown that for uniaxial cyclic tension, the durability predicted by the proposed methodology is higher than that in the classical approach, when the conventional SIF is used in the Paris equation. For biaxial cyclic tension of a plate, an increase in stresses directed parallel to the crack banks leads to an increase of crack front constraints and therefore to a decrease in the durability compared to the classical approach. In other words, the classical theory does not always provide a conservative estimate of the durability, which indicates the expediency of using the developed method for calculating the durability taking into account biaxial constraints of deformations along the crack front.

Keywords: fracture mechanics; effective stress intensity factor; T-stress; durability; Mode I crack.

Введение

Значительное количество деталей и конструкций при эксплуатации подвергается нагрузкам, переменным во времени. Причем многие из них можно отнести к пластинчатым элементам, работающим в условиях циклически изменяющейся растягивающей нагрузки. С увеличением количества циклов нагружения в таких деталях происходит зарождение и рост усталостных трещин, которые могут привести к разрушению. Основной задачей расчета на живучесть является определение долговечности деталей, т.е. вычисление количества циклов нагружения, при котором трещина вырастет от исходного размера до критического, при котором происходит разрушение. При этом важно разработать численные методы, позволяющие максимально точно оценить живучесть деталей. Известно достаточно много работ, касающихся прогнозирования роста усталостных трещин. Как правило, для прогнозирования роста усталостной трещины используют уравнения Пэриса и Формана [1], например [2 – 5], в том числе и с учетом остаточных напряжений [6].

Наиболее часто при оценке живучести деталей и конструкций применяют уравнение Пэриса, описывающее линейный участок кинетической диаграммы усталостного разрушения. Для трещины типа I это уравнение имеет вид [1]

$$\frac{dl}{dN} = C(\Delta K_I)^m, \quad (1)$$

где $\Delta K_I = K_I^{\max} - K_I^{\min}$ — размах КИН для положительных циклов нагружения, определяемый по значениям максимального ($\sigma_{\max}$) и минимального ($\sigma_{\min}$) напряжений цикла; l — длина трещины; N — число циклов нагружения; C, m — эмпирические коэффициенты.

По уравнению (1) вычисляют увеличение длины трещины за шаг ΔN , а по значению длины на шаге — максимальный КИН по фронту трещины $K_I^{\max}$. За долговечность принимают количество циклов нагружения, при котором $K_I^{\max}$ равняется вязкости разрушения K_{Ic} , т.е. будет выполняться силовой критерий разрушения Ирвина [1]

$$K_I^{\max} = K_{Ic}. \quad (2)$$

Кроме критерия Ирвина, на шаге обычно проверяют условие, что трещина не вышла за границы тела. Указанный подход применяли, например, авторы работ [7 – 10]. Основным недостаток указанного подхода — пренебрежение стеснением деформаций по фронту трещины. Учесть стеснение деформаций при оценке живучести деталей можно посредством использования подходов двухпараметрической механики разрушения [11]. В этом случае в расчете, кроме КИН, используют несингулярные члены в разложении Вильямса для напряжений [12], так называемые T -напряжения, причем, как правило, — только T_{xx} -напряжения. Так, в статье [13] описано влияние T_{xx} -напряжений на скорость роста трещин при циклическом нагружении. В работе [14] использовали модифицированный закон Пэриса, учитывающий T_{xx} -напряжения. Авторы [15] для оценки живучести трубопровода с учетом остаточных сварочных напряжений применили уравнение Формана, в которое ввели полученную в [16] корректирующую эмпирическую функцию, зависящую от отношения T_{xx} -напряжений к пределу текучести материала. В [17] предложено в уравнение Пэриса вместо размаха КИН подставлять размах функции плотности энергии деформации S . Авторы [18] в выражении для S , кроме сингулярных членов, использовали несингулярные члены, в частности T_{xx} -напряжения. Однако выражение для S записывается для случая плоского напряженного состояния, поэтому в него входят только T_{xx} -напряжения. Известно [11], что с помощью T_{xx} -напряжений можно описать стеснение деформаций только в направлении распространения трещины. Для описания стеснения деформации вдоль фронта трещины необходимо привлекать T_{zz} -напряжения, входящие в разложение функции напряжений для трещины в объемном теле [19]. Только в этом случае можно учесть в расчете на живучесть толщину детали. Авторы [20 – 22] исследовали влияние толщины образца на стеснение деформаций посредством введения в расчет T_{zz} -напряжений.

Для трещины нормального отрыва с учетом первых несингулярных членов (T_{xx} - и T_{zz} -напряжений) в случае изотропного тела разложение для напряжений имеет вид [19]

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\Theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\Theta}{2} \sin \frac{3\Theta}{2} \right) + T_{xx},$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\Theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\Theta}{2} \sin 3 \frac{\Theta}{2} \right),$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Theta}{2} \cos \frac{3\Theta}{2},$$

$$\sigma_z = \frac{2\mu K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\Theta}{2} + T_{zz}, \quad T_{zz} = E\varepsilon_z + \Delta T_{xx}, \quad (3)$$

где σ_x , σ_y , σ_z , τ_{xy} — компоненты напряженного состояния; T_{xx} и T_{zz} — T -напряжения, лежащие в плоскости трещины и направленные перпендикулярно и параллельно фронту трещины соответственно; E — модуль Юнга; μ — коэффициент Пуассона; r , Θ — радиус и угол в полярной системе координат, связанной с вершиной трещины.

При использовании в расчете на живучесть, кроме T_{xx} -напряжений, еще и T_{zz} -напряжений можно учесть двухосное стеснение деформаций по фронту трещины. В частности, для пластинчатых элементов конструкций принимается во внимание влияние толщины на долговечность, что исключено при использовании в расчете только T_{xx} -напряжений. На сегодняшний день авторам неизвестны опубликованные исследования, в которых живучесть объемных деталей с трещинами оценивалась бы с учетом двухосного стеснения деформаций по фронту трещины.

Цель данной работы — разработка методики оценки живучести с учетом двухосного стеснения деформаций по фронту трещины нормального отрыва, способной описать влияние толщины пластинчатых деталей на долговечность.

Расчетная схема

Исследовали пластину длиной 400 и шириной 200 мм из малоуглеродистой стали с внутренней сквозной соосной поперечной трещиной. Пластины подвергали циклически изменяющемуся растяжению как в одном, так и двух направлениях. При одноосном растяжении прикладывали только напряжения σ_y , а при двухосном — еще и σ_x (рис. 1).

В силу симметричности задачи относительно трех плоскостей в качестве расчетной схемы использовали только восьмую часть пластины (см. рис. 1). Грани пластины, совпадающие с координатными плоскостями xu и yz , закрепляли в направлении z и x соответственно. Грань, совпадающую с плоскостью xz , закрепляли по направлению y , только вне зоны трещины. Для решения использовали авторскую конечно-элементную программу [23]. Механические характеристики принимали согласно работе [7] для малоуглеродистой стали: предел текучести $\sigma_T = 500$ МПа; вязкость разрушения $K_{Ic} = 65$ МПа $\cdot$ м $^{1/2}$; параметры уравнения Пэриса — $m = 3,32$; $C = 7,45 \cdot 10^{-9}$ мм (МПа $\cdot$ м $^{1/2}$) $^{-3,32}$.

Алгоритм расчета на живучесть

Живучесть растянутой в одном и двух направлениях пластины оценивали с использованием формулы Пэриса, но вместо размаха КИН

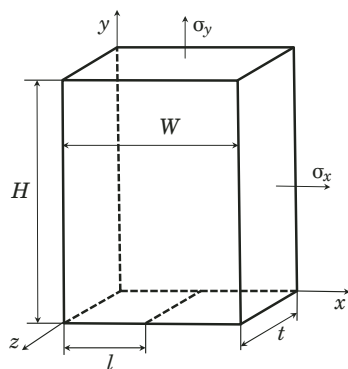


Рис. 1. Расчетная схема

Fig. 1. Calculation scheme

подставляли размах эффективного КИН [23] за цикл нагружения:

$$\Delta K_I^{\text{эф}} = K_I^{\text{эф}(\max)} - K_I^{\text{эф}(\min)}, \quad (4)$$

где $K_I^{\text{эф}(\max)}$, $K_I^{\text{эф}(\min)}$ — максимальный и минимальный эффективные КИН, вычисляемые по максимальному ($\sigma_{\max}$) и минимальному ($\sigma_{\min}$) напряжениям цикла соответственно.

Формула эффективного КИН для трещины нормального отрыва, описывающего стеснение деформаций по фронту трещины в поперечном направлении за счет T_{xx} -напряжений и в продольном направлении — за счет T_{zz} -напряжений, выведена ранее [23].

В данной работе выражение для эффективного КИН получено исходя из критериального соотношения, согласно которому тангенциальные напряжения в зоне предразрушения равны локальной прочности материала [11]. При этом локальная прочность записывается для объемного тела, т.е. с учетом не только T_{xx} , но и T_{zz} -напряжений [23]:

$$\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r_c}} = \sigma_0 = \frac{T_{xx} - 2T_{zz}}{2(1 - 2\mu)} + \sqrt{\left[\frac{T_{xx} - 2T_{zz}}{2(1 - 2\mu)} \right]^2 + \frac{\sigma_T^2 - T_{xx}^2 - T_{zz}^2 + T_{xx}T_{zz}}{(1 - 2\mu)^2}}, \quad (5)$$

где σ_0 — локальная прочность материала; r_c — размер зоны предразрушения.

Размер зоны предразрушения установлен на основании гипотезы пластичности Треска – Сен-Венана [24] аналогично тому, как это делается при вычислении поправки Ирвина на пластическую зону [25], также с учетом T -напряжений [23]:

$$r_c = \frac{(1 - 2\mu)^2}{2\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_T + T_{zz}} \right)^2. \quad (6)$$

Подставив формулу (6) в уравнение (5) и введя для упрощения параметры χ_x и χ_z , получим выражение [21]

$$K_I^{\text{эф}} = \frac{2(1 + \chi_z)K_I}{\sqrt{(\chi_x - 2\chi_z)^2 + 4(1 - \chi_x^2 - \chi_z^2 + \chi_x\chi_z) - \chi_x + 2\chi_z}}, \quad (7)$$

где $\chi_x = T_{xx}/\sigma_T$, $\chi_z = T_{zz}/\sigma_T$ — отношения T_{xx} и T_{zz} к пределу текучести. Значение K_I , входящее в формулу для эффективного КИН, вычисляли по формуле Федерсена [26], справедливой для пластины с отношением высоты к ширине, равным два и более:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi l \sec \frac{l}{2W}}, \quad (8)$$

где $\alpha = l/W$ — отношение полудлины трещины к полуширине пластины. T_{xx} -напряжения в плоскости трещины определяли согласно выражению (3) при $\Theta = 0$ по формуле

$$T_{xx} = \sigma_x - \sigma_y. \quad (9)$$

При использовании формулы (9) T_{xx} -напряжения вычисляли в пяти точках на линии продолжения трещины для данной точки фронта. При этом значения для последних трех точек укладывались на прямую линию. Экстраполяция этой прямой до вершины трещины давала T_{xx} -напряжение в данной точке фронта трещины. Расчет T_{zz} -напряжений в заданной точке фронта трещины проводили согласно (3) по найденным значениям T_{xx} -напряжений в этой точке и деформациям ϵ_z .

На рис. 2 представлены распределения T_{xx} - и T_{zz} -напряжений по толщине пластины от свободной поверхности до середины толщины. Показаны значения T -напряжений в начале роста усталостной трещины и в момент разрушения. Рассмотрена пластина с начальной полудлиной трещины, равной 20 мм, при одноосном циклическом растяжении. Напряжения σ_y (см. рис. 1) изменялись от 100 до 160 МПа. На рис. 2 ось абсцисс — относительная координата η , равная отношению расстояния от поверхности пластины к половине толщины. Значками указаны T -напряжения, которые вычисляли в процессе расчета, линии — аппроксимация.

Из рис. 2, а видно, что T_{xx} -напряжения практически не зависят от толщины пластины. Отличия значений для пластин толщиной 50 и 20 мм не превышают 3 % в начале роста трещины и 5 % в момент разрушения. Указанный вывод согласуется с данными работы [11], в которой отмечено, что T_{xx} -напряжения не зависят от толщины

пластины. Изменение T_{xx} -напряжений по толщине пластины также незначительное. Максимальное изменение не превышает 10 %. Из рис. 2, б следует, что при увеличении толщины пластины T_{zz} -напряжения возрастают и их изменение по толщине становится заметнее к моменту разрушения. Тем не менее это изменение даже для пластины толщиной 50 мм не превышает 12 %. Необходимо отметить, что при изменении T_{xx} -напряжений на 10 % и T_{zz} -напряжения на 12 % эффективный КИН, рассчитанный по формуле (7), меняется всего на 3 %. В связи с этим T -напряжения и эффективный КИН по толщине пластины можно приближенно считать постоянными. Отметим, что все расчеты в данной работе, кроме исследования влияния толщины пластины на долговечность, проведены для пластины толщиной 20 мм, для которой изменение T -напряжений по толщине не превышает 5 %. При условии постоянства эффективного КИН по толщине пластины увеличение длины в любой точке фронта на шаг будет одинаковое, поэтому фронт трещины останется прямолинейным при ее росте.

Алгоритм численного анализа на живучесть заключался в следующем. Задавали шаг изменения циклов нагружения ΔN . На каждом шаге вычисляли КИН, T -напряжения и эффективный КИН для максимального напряжения цикла — $K_I^{\text{эф}(\max)}$. В силу линейности задачи КИН и T -напряжения для $\sigma_{\min}$ рассчитывали путем умножения значений, полученных для $\sigma_{\max}$, на $\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$. Далее по полученным данным вычисляли $K_I^{\text{эф}(\min)}$. Следует отметить, что $K_I^{\text{эф}(\min)}$ нельзя пересчитать по $K_I^{\text{эф}(\max)}$, так как согласно (7) эффективный КИН нелинейно зависит от T -напряжений. Далее по формуле (4) вычисляли размах эффективного КИН. Увеличение полудлины Δl на шаге определяли согласно уравнению Пэриса (1) по формуле

$$\Delta l = C(\Delta K_I^{\text{эф}})^m \Delta N.$$

При этом шаг циклов нагружения находили посредством численного эксперимента исходя из условия неизменности результатов расчета на живучесть при уменьшении шага. На каждом шаге проверяли два условия разрушения. Согласно первому из них разрушение происходит, когда $K_I^{\text{эф}(\max)}$ достигает значения, равного вязкости разрушения K_{Ic} . Согласно второму условию разрушение происходит тогда, когда полудлина трещины становится равной полуширине пластины, т.е. трещина проходит через всю пластину. Вывод о разрушении делали исходя из того, какое событие произойдет раньше. Следует отметить, что на каждом шаге генерировалась новая конечно-элементная сетка с учетом увеличившейся длины трещины.

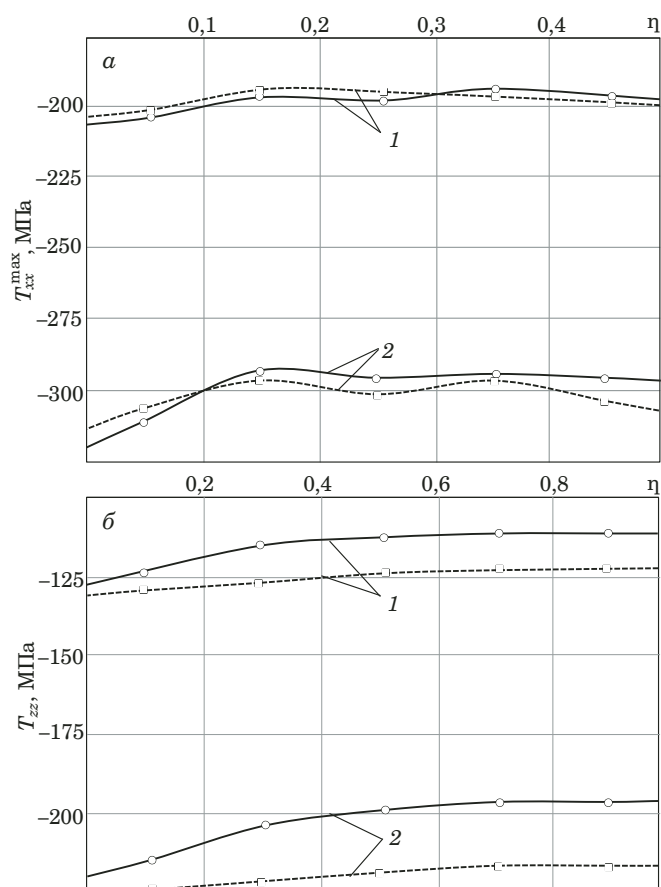


Рис. 2. Распределения $T_{xx}^{\max}$ (а) и $T_{zz}^{\max}$ -напряжений (б) по толщине пластины толщиной 50 мм (сплошные линии) и 20 мм (штриховые линии): 1 — начало процесса; 2 — момент разрушения

Fig. 2. Distribution of $T_{xx}^{\max}$ (a) and $T_{zz}^{\max}$ -stresses (b) across the thickness of a 50-mm plate (solid lines) and 20-mm plate (dashed lines): 1 — start of the process; 2 — fracture point

Обсуждение результатов расчетов

В табл. 1 представлены результаты расчета на живучесть пластины с начальной трещиной полудлиной 20 мм при одноосном циклическом растяжении. Напряжения σ_y (см. рис. 1) изменялись от 100 до 160 МПа. Полутолщина пластины t принималась равной 5, 10, 15, 20 и 25 мм. Отметим, что во всех последующих расчетах рассматривалась пластина полутолщиной 10 мм. Кроме долговечности N_0 , в табл. 1 представлены значения максимальных и минимальных T -напряжений, минимального эффективного КИН за цикл нагружения в момент разрушения, а также критической длины трещины. Расчеты показали, что для всех пластин разрушения произошли за счет достижения максимального эффективного КИН вязкости разрушения.

Из табл. 1 видно, что с увеличением толщины пластины долговечность снижается. Это объясняется повышением стеснения деформаций вдоль фронта трещины, которое приводит к возраста-

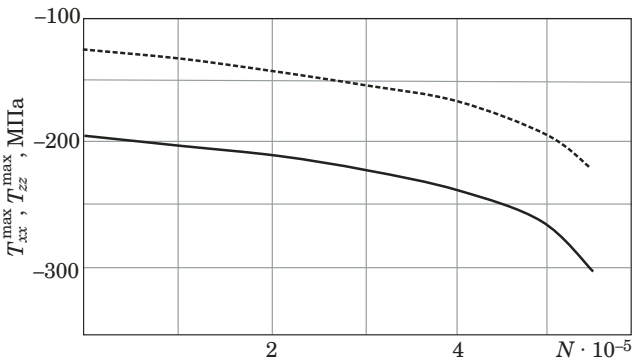


Рис. 3. Зависимости $T_{xx}^{\max}$ -напряжений (сплошная линия) и $T_{zz}^{\max}$ -напряжений (штриховая линия) от количества циклов нагружения при одноосном циклическом растяжении

Fig. 3. Dependences of maximum $T_{xx}^{\max}$ -stresses (solid line) and $T_{zz}^{\max}$ -stresses (dashed line) on the number of loading cycles during uniaxial cyclic tension

нию T_{zz} -напряжений, а следовательно, к увеличению размаха эффективного КИН. В результате трещина растёт быстрее. Критическая полудлина трещины мало зависит от толщины пластины — максимальное отличие ее значений составляет менее 6 %. Размах эффективного КИН в момент разрушения также практически не зависит от толщины пластины — $K_I^{\text{эф}(\min)}$ отличаются менее чем на 1,5 %; $K_I^{\text{эф}(\max)}$ для всех пластин равен K_{Ic} .

На рис. 3 представлены зависимости максимальных T -напряжений за цикл от числа циклов нагружения. Видно, что как $T_{xx}^{\max}$ -напряжения, так и $T_{zz}^{\max}$ -напряжения по мере увеличения числа циклов нагружения и роста трещины снижаются, что связано с уменьшением стеснения деформаций по мере увеличения длины трещины. Причем наиболее интенсивное снижение наблюдается в последние 150 тыс. циклов перед разрушением, которое происходит при 550 тыс. циклах.

Для оценки влияния коэффициента асимметрии цикла нагружения на скорость роста усталостной трещины и долговечность проведены расчеты пластины с начальной трещиной полудлиной 10 мм, нагруженной циклически изменяющимися растягивающими напряжениями σ_y (см. рис. 1), имеющими одинаковый размах, равный 60 МПа, но разные коэффициенты асиммет-

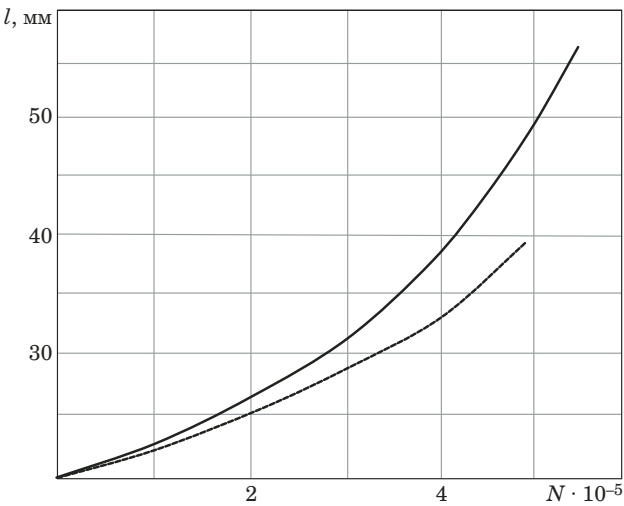


Рис. 4. Зависимости полудлины усталостной трещины от количества циклов нагружения для R , равного 0,625 (сплошная линия) и 0,727 (штриховая линия)

Fig. 4. Dependences of the fatigue crack half-length on the number of loading cycles for R : 0.625 (solid line); 0.727 (dashed line)

рии R , равные 0,625; 0,727 и 0,786. На рис. 4 представлены зависимости роста усталостной трещины от начальной до критической полудлины для циклов с $R = 0,625$ и $R = 0,727$. Видно, что при увеличении коэффициента асимметрии цикла R скорость роста трещины несколько замедляется. Данный факт обусловлен тем, что при большем R максимальные и минимальные напряжения цикла выше, поэтому они приводят к большему по модулю, но отрицательным $T_{xx}^{\max(\min)}$ - и $T_{zz}^{\max(\min)}$ -напряжениям. Отрицательные T -напряжения согласно (7) снижают $K_{\text{эф}}^{\max}$ и $K_{\text{эф}}^{\min}$, поэтому сокращается и размах эффективного КИН, что приводит к уменьшению скорости роста трещины. Однако долговечность при увеличении R снижается, так как начальное $K_{\text{эф}}^{\max}$ для цикла нагружения с большим R выше и при росте трещины эта величина быстрее достигает значения, равного вязкости разрушения K_{Ic} , при котором происходит разрушение.

В табл. 2 приведены значения долговечности N_0 , критической полудлины трещины l_c , а также $\Delta K_I^{\text{эф}}$ в момент разрушения. Видно, что коэффи-

Таблица 1. Результаты расчета на живучесть при одноосном циклическом растяжении

Table 1. Calculated results for the durability under uniaxial cyclic tension

t , мм	$T_{xx}^{\min}$, МПа	$T_{xx}^{\max}$, МПа	$T_{zz}^{\min}$, МПа	$T_{zz}^{\max}$, МПа	$K_I^{\text{эф}(\min)}$, МПа · м ^{1/2}	l_c , мм	$N_0 \cdot 10^{-5}$
5	-194	-310	-146	-233	43,9	56,0	5,57
10	-189	-302	-139	-222	43,8	57,2	5,50
15	-182	-291	-129	-206	43,6	54,9	5,19
20	-177	-283	-119	-191	43,4	56,2	5,10
25	-174	-278	-111	-178	43,3	53,9	4,87

циент асимметрии цикла оказывает сильное влияние на долговечность. Поскольку долговечность снижается по мере увеличения R , то и критическая длина трещины уменьшается, так как время процесса роста трещины сокращается.

Для исследования влияния двухосности циклического растяжения на долговечность проведены расчеты на живучесть пластины с начальной трещиной полудлиной 10 мм при нагружении по двум осям (см. рис. 1). По оси y напряжения циклически изменялись от 100 до 160 МПа, а по оси x максимальное и минимальное напряжения цикла задавались произведением множителей 1, 1,5 и 2 на напряжения по оси y . Отметим, что растягивающие циклические напряжения σ_x не влияют на значение КИН. В связи с этим КИН при двухосном циклическом растяжении, как и при одноосном циклическом растяжении, вычисляли по формуле (8). В качестве иллюстрации на рис. 5 представлены зависимости T -напряжений от числа циклов нагружения для случая $\sigma_x/\sigma_y = 1,5$. Из него видно, что, как при одноосном циклическом растяжении, T -напряжения по мере возрастания числа циклов снижаются. Это объясняется увеличением податливости пластины по мере роста трещины и, как следствие, снижением стеснения деформаций.

В табл. 3 приведены значения долговечности N_0 , максимальных и минимальных T -напряжений, $K_I^{\text{эф}(\min)}$ в момент разрушения, а также критической полудлины трещины l_c . Видно, что при повышении циклически изменяющихся напряжений σ_x (см. рис. 1) T_{xx} - и T_{zz} -напряжения возрастают и, как следствие, увеличивается размах эффективного КИН. Поэтому скорость роста трещины повышается, а долговечность снижается. Двухосное растяжение в первую очередь влияет на T_{xx} -напряжения, которые меняют знак с отрицательного на положительный при превышении в полтора раза циклических напряжений σ_x по

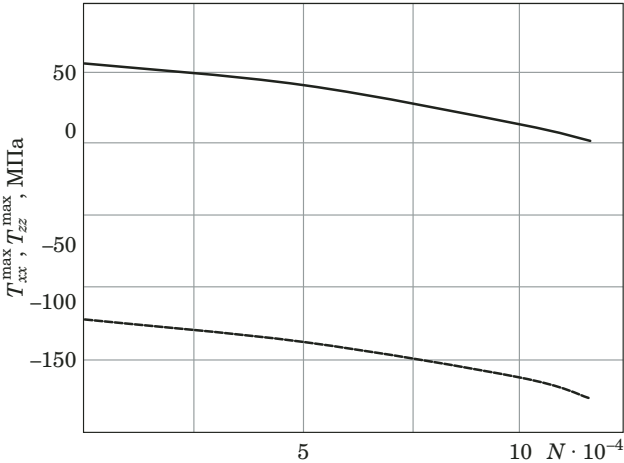


Рис. 5. Зависимости $T_{xx}^{\max}$ -напряжений (сплошная линия) и $T_{zz}^{\max}$ -напряжений (штриховая линия) от количества циклов нагружения при двухосном циклическом растяжении

Fig. 5. Dependences of maximum $T_{xx}^{\max}$ -stresses (solid line) and $T_{zz}^{\max}$ -stresses (dashed line) on the number of loading cycles during biaxial cyclic tension

сравнению с σ_y . Изменение T_{zz} при этом происходит не столь существенно. Так, при одноосном циклическом растяжении $T_{zz}^{\max} = -222$ МПа (см. табл. 1), а при двухосном циклическом растяжении при $\sigma_x = 2\sigma_y$ значение $T_{zz}^{\max} = -145$ МПа (см. табл. 3), т.е. изменяется менее чем на 35 %. Таким образом, T_{xx} -напряжения в первую очередь описывают влияние двухосности нагружения на долговечность, а T_{zz} -напряжение — влияние толщины пластины на долговечность.

Для исследования влияния стеснения деформаций по фронту трещины на рост усталостной трещины проведено сравнение результатов, полученных по разработанной методике, с данными, прогнозируемыми по классической теории. Для этого в первом варианте расчета, не учитывающем стеснение деформаций по фронту

Таблица 2. Влияние коэффициента асимметрии цикла на долговечность

Table 2. The stress ratio effect on the durability

R	$\sigma_{\max}$, МПа	$\sigma_{\min}$, МПа	$\Delta K_I^{\text{эф}}$, МПа · м ^{1/2}	l_c , мм	$N_0 \cdot 10^{-5}$
0,625	160	100	15,6	57,2	5,51
0,727	220	160	15,6	38,6	4,89
0,786	280	220	13,2	25,7	1,92

Таблица 3. Результаты расчета на живучесть при двухосном циклическом растяжении

Table 3. Calculated results for the durability under biaxial cyclic tension

σ_x/σ_y	$T_{xx}^{\min}$, МПа	$T_{xx}^{\max}$, МПа	$T_{zz}^{\min}$, МПа	$T_{zz}^{\max}$, МПа	$K_I^{\text{эф}(\min)}$, МПа · м ^{1/2}	l_c , мм	$N \cdot 10^{-5}$
1	-66,0	-106	-125	-200	43,4	51,8	2,89
1,5	3,51	5,62	-109	-174	40,6	41,5	1,32
2	73,3	117	-90,6	-145	43,6	36,2	0,401

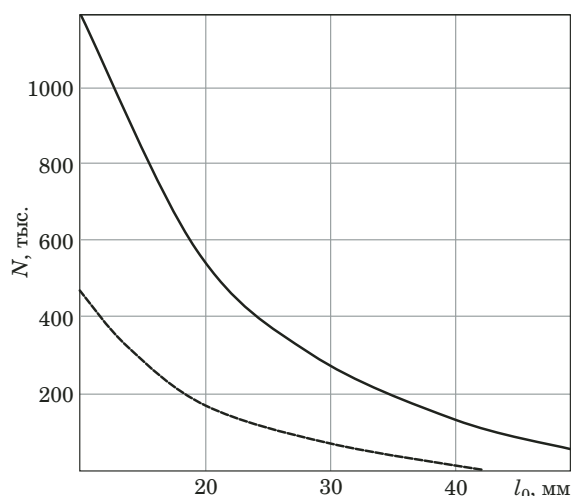


Рис. 6. Зависимости долговечности от начальной полудлины трещины: сплошная и штриховая линии — расчеты по размаху эффективного КИН и по размаху КИН

Fig. 6. Dependences of the durability on the initial half-length of the crack calculated by the range of effective SIF (solid line) and classical SIF (dashed line)

трещины, в формулу Пэриса подставляли размах обычного КИН, а момент разрушения определяли по критерию разрушения Ирвина (2). Во втором варианте расчета, учитывающем двухосное стеснение деформаций по фронту трещины, в формулу Пэриса подставляли размах эффективного КИН. За долговечность принимали цикл нагружения, на котором максимальный эффективный КИН становился равным вязкости разрушения.

На рис. 6 представлены зависимости долговечности N_0 от начальной полудлины пластины l_0 при разных вариантах расчета КИН. Видно, что в случае подстановки в формулу Пэриса размаха КИН долговечность значительно меньше, чем прогнозируемая при подстановке в нее размаха эффективного КИН. Это связано с тем, что T_{xx} - и T_{zz} -напряжения при одноосном циклическом растяжении пластины отрицательные (см. табл. 1). Поэтому согласно формуле (7) значения эффективного КИН получаются меньше, чем обычного КИН. В связи с этим размах эффективного КИН также меньше размаха обычного КИН и трещина при использовании в расчете классического подхода растет быстрее. Таким образом, классический подход дает существенно заниженные значения долговечности, т.е. является консервативной оценкой при одноосном циклическом растяжении пластины.

На рис. 7 представлены зависимости долговечности от начальной полудлины трещины при двухосном циклическом растяжении. Рассмотрен случай, когда максимальные и минимальные напряжения цикла по оси y равнялись 100 и 160 МПа, а по оси x — 150 и 240 МПа, т.е. боль-

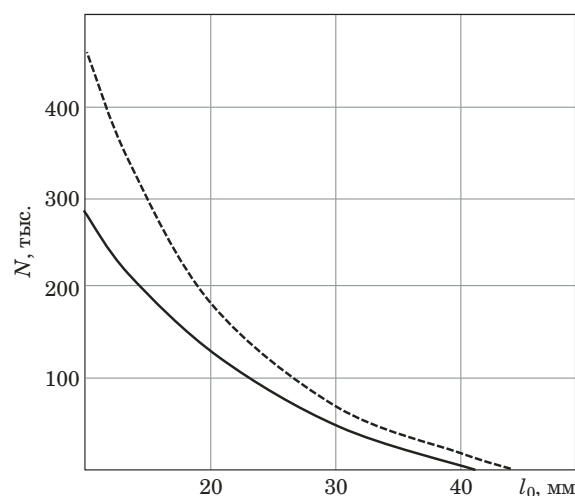


Рис. 7. Зависимости долговечности от начальной полудлины трещины при двухосном циклическом растяжении: сплошная и штриховая линии — расчеты по размаху эффективного КИН и по размаху КИН

Fig. 7. Dependences of the durability on the initial crack half-length under biaxial cyclic tension calculated by the range of effective SIF (solid line) and classical SIF (dashed line)

ше в полтора раза. Эти зависимости получены также при подстановке в уравнение Пэриса размаха как обычного, так и эффективного КИН. Из рис. 7 следует, что при наличии циклических растягивающих напряжений σ_x (см. рис. 1) долговечность ниже при подстановке в формулу Пэриса эффективного КИН, чем при подстановке в нее размаха обычного КИН. Данный факт объясняется тем, что при двухосном циклическом растяжении T -напряжения положительные, поэтому согласно (7) эффективный КИН меньше обычного, как и размах эффективного КИН. В связи с этим скорость роста трещины при прогнозировании по предлагаемой методике ниже, чем при использовании в расчете классического подхода.

На рис. 8 приведены зависимости размаха обычного и эффективного КИН от количества циклов нагружения для одноосного и двухосного циклического растяжения. Отметим, что при использовании классического подхода циклические растягивающие напряжения σ_x не учитываются в расчете, так как КИН не зависит от этих напряжений. Поэтому зависимость размаха обычного КИН от числа циклов нагружения одинаковая для одноосного и двухосного циклического растяжения. Из рис. 8 следует, что начальное значение размаха обычного КИН равно $15,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Начальные значения эффективного КИН для одноосного и двухосного циклического растяжения составляют 11,8 и 17,7 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Значения размахов в момент разрушения — 24,7, 21,2, 24,1 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно. Видно, что при одноосном нагружении отличие в зависимостях

размаха обычного и эффективного КИН и, соответственно, долговечности существеннее, чем при двухосном нагружении. Данный факт объясняется тем, что при одноосном растяжении T_{xx} -напряжения отрицательные и значительно больше по модулю. Так, для рассматриваемой пластины полутолщиной 10 мм в момент разрушения $T_{xx}^{\max} = -302 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (см. табл. 1). Для двухосного нагружения с рассматриваемым отношением напряжений $\sigma_x/\sigma_y = 1,5$ — значение $T_{xx}^{\max} = 5,62 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (см. табл. 3), т.е. почти равны нулю. Также больше по модулю T_{zz} -напряжения для одноосного нагружения — $T_{zz}^{\max} = -222 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (см. табл. 1); для двухосного — $T_{zz}^{\max} = -174 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (см. табл. 3). В связи с этим эффективный КИН более отличается от обычного КИН при одноосном нагружении, чем при двухосном, так же, как и размах эффективного КИН.

Таким образом, использование в уравнении Пэриса размаха КИН не всегда дает консервативную оценку живучести конструкций. Циклические растягивающие напряжения σ_x , направленные параллельно берегам трещины, приводят к стеснению деформаций по фронту трещины и заметному снижению долговечности, что говорит о целесообразности использования в расчете на живучесть предлагаемой методики.

Заключение

Проведена оценка живучести пластины с осевой поперечной сквозной трещиной при одноосном и двухосном циклическом растяжении с использованием разработанной численной методики, учитывающей двухосное стеснение деформаций по фронту трещины. В результате проведенного исследования можно сформулировать следующие выводы.

1. При увеличении количества циклов нагружения максимальные и минимальные T_{xx} - и T_{zz} -напряжения за цикл нагружения снижаются, причем как при одноосном, так и при двухосном циклическом растяжении.

2. С увеличением толщины пластины за счет повышения стеснения деформаций по фронту трещины значение эффективного КИН возрастает, поэтому трещина растет быстрее и долговечность снижается.

3. С повышением коэффициента асимметрии цикла нагружения при условии постоянного размаха напряжений максимальный эффективный КИН быстрее достигает критического значения, равного вязкости разрушения, поэтому долговечность уменьшается.

4. При двухосном циклическом растяжении пластины увеличение напряжений, направленных параллельно берегам трещины, при-

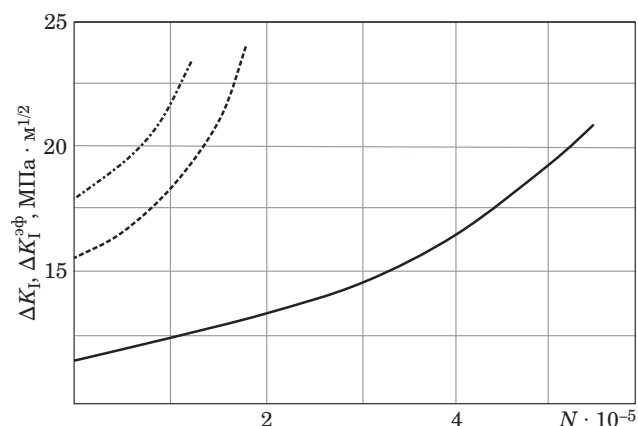


Рис. 8. Зависимости от количества циклов нагружения размаха КИН (штриховая линия) и эффективного КИН для одноосного (сплошная линия) и двухосного (штрих-пунктирная линия) циклического растяжения

Fig. 8. Dependences on the number of loading cycles of the classical SIF (dashed line) and effective SIF for uniaxial (solid line) and biaxial (dashed-dotted line) cyclic tension

водит к повышению стеснения деформаций по фронту трещины, а поэтому — к снижению долговечности.

5. Несингулярные T_{xx} -напряжения в первую очередь описывают влияние двухосности нагружения на долговечность, а T_{zz} -напряжение — влияние толщины пластины на долговечность.

6. При одноосном циклическом растяжении долговечность, прогнозируемая по предлагаемой методике, получается выше, чем в случае классического подхода, когда в уравнение Пэриса подставляется размах обычного КИН. При двухосном циклическом растяжении получается наоборот. Другими словами, классическая теория не всегда дает консервативную оценку живучести, что свидетельствует о целесообразности использования разработанной методики расчета на живучесть с учетом двухосного стеснения деформаций по фронту трещины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Партон В. З., Морозов Е. М. Механика упругопластического разрушения. Основы механики разрушения. — М.: Издательство ЛКИ, 2008. — 352 с.
2. Савкин А. Н., Бадиков К. А., Седов А. А. Моделирование и расчет продолжительности роста усталостных трещин в конструкционных сталях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 4. С. 43 – 51. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-43-51
3. Nejad R. M., Tohidi M., Darbandi A. J., et al. Experimental and numerical investigation of fatigue crack growth behavior and optimizing fatigue life of riveted joints in Al-alloy 2024 plates / Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 2020. Vol. 108. 102669. DOI: 10.1016/j.tafmec.2020.102669
4. Sajith S., Shukla S. S., Murthy K. S. R. K., Robi P. S. Mixed mode fatigue crack growth studies in AISI 316 stainless steel / European Journal of Mechanics — A Solids. 2020. Vol. 80. 103898. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2019.103898

5. **Туманов Н. В.** Устойчивый рост усталостных трещин: микромеханизм и математическое моделирование / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 11. С. 52 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-52-69
6. **Федоров А. А., Разумовский И. А., Матвиенко Ю. Г.** Локальное индентирование как способ уменьшения скорости роста усталостной трещины / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 11. С. 46 – 54. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-46-54
7. **Покровский А. М., Чермошентцева А. С.** Оценка живучести растянутой пластины с поперечной полуэллиптической трещиной / Известия вузов. Машиностроение. 2014. № 3. С. 42 – 46.
8. **Рейзмунт Е. М.** Разработка инструментальных средств анализа живучести и безопасности оболочечных конструкций технических объектов / Информационные и математические технологии в науке и управлении. 2017. № 2(6). С. 113 – 122.
9. **Zhao C. Y., Huang P. Y., Zhou H., Zheng X. H.** Numerical Analysis of K_I of Semi-elliptical Surface Crack in Steel Structure Strengthened with FRP under tensile load / Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 137. P. 42 – 49. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.137.42
10. **Hamam R., Pommier S., Bumbieler F.** Mode I fatigue crack growth under biaxial loading / International Journal of Fatigue. 2005. Vol. 27. P. 1342 – 1346. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.020
11. **Матвиенко Ю. Г.** Двухпараметрическая механика разрушения. — М.: Физматлит, 2020. — 208 с.
12. **Williams M. L.** On the Stress Distribution at the Base of a Stationary Crack / Journal of Applied Mechanics. 1957. Vol. 24(1). P. 109 – 114. DOI: 10.1115/1.4011454
13. **Roychowdhury S., Dodds Jr R. H.** Effect of T -stress on fatigue crack closure in 3-D small-scale yielding / International Journal of Solids and Structures. 2004. Vol. 41(9). P. 2581 – 2606. DOI: 10.1016/j.jisolsr.2003.11.004
14. **Hamam R., Pommier S., Bumbieler F.** Mode I fatigue crack growth under biaxial loading / International Journal of Fatigue. 2005. Vol. 27. P. 1342 – 1346. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.020
15. **Chernyatin A. S., Matvienko Y. G., Razumovsky I. A.** Fatigue surface crack propagation and intersecting cracks in connection with welding residual stresses / Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 2018. Vol. 41. N 10. P. 2140 – 2152. DOI: 10.1111/ffe.12808
16. **Seitl S., Knesl Z.** Two parameter fracture mechanics: Fatigue crack behavior under mixed mode conditional / Eng. Fract. Mech. 2008. Vol. 75. P. 857 – 865. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2007.04.011
17. **Sih G. C., Barthelemy B. M.** Mixed mode fatigue crack growth predictions / Engineering Fracture Mechanics. 1980. Vol. 13. P. 439 – 451. DOI: 10.1016/0013-7944(80)90076-4
18. **Степанова Л. В.** Влияние высших приближений в асимптотическом разложении М. Уильямса поля напряжений на описание напряжённо-деформированного состояния у вершины трещины. Часть I. / Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. 2021. Т. 27. № 4. С. 30 – 67. DOI: 10.18287/2541-7525-2019-25-1-63-79
19. **Nakamura T., Parks D. M.** Determination of elastic T -stress along three-dimensional crack front an interaction integral / Int. J. Solid Struct. 1992. Vol. 29 P. 1597 – 1611. DOI: 10.1016/0020-7683(92)90011-h
20. **Liu H., Yang X., Li S., et al.** Modeling fatigue crack growth for a through thickness crack: An out-of-plane constraint-based approach considering thickness effect / International Journal of Mechanical Sciences. 2020. Vol. 178. 105625. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.105625
21. **Guo W., Zhu J., Guo W.** Equivalent thickness-based three-dimensional stress fields and fatigue growth of part-through cracks emanating from a circular hole / Engineering Fracture Mechanics. 2020. Vol. 228. 106927. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2020.106927
22. **Zhu J., Guo W., Guo W.** Surface fatigue crack growth under variable amplitude loading / Engineering Fracture Mechanics. 2020., Vol. 239. 107317. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2020.107317
23. **Покровский А. М., Матвиенко Ю. Г.** Критерий разрушения, учитывающий двухосное стеснение деформаций по фронту трещины нормального отрыва / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2023. № 4. С. 34 – 44.
24. **Феодосьев В. И.** Сопротивление материалов. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. — 544 с.
25. **Черепанов Г. В.** Механика разрушения. — М.: Изд-во: Регулярная и хаотическая динамика, Институт компьютерных исследований, 2012. — 872 с.
26. **Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений. В 2-х томах. Т. 1 / Пер. с англ.; под ред. Ю. Мураками. — М.: Мир, 1990. — 448 с.**

REFERENCES

1. **Parton V. Z., Morozov E. M.** Elastic-plastic fracture mechanics. Fundamentals of fracture mechanics. — Moscow: LKI, 2008. — 352 p. [in Russian].
2. **Savkin A. N., Badikov K. A., Sedov A. A.** Modeling and Calculation of Fatigue Crack Growth Time in Structural Steels / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 4. P. 43 – 51 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-43-51
3. **Nejad R. M., Tohidi M., Darbandi A. J., et al.** Experimental and numerical investigation of fatigue crack growth behavior and optimizing fatigue life of riveted joints in Al-alloy 2024 plates / Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 2020. Vol. 108. 102669. DOI: 10.1016/j.tafmec.2020.102669
4. **Sajith S., Shukla S. S., Murthy K. S. R. K., Robi P. S.** Mixed mode fatigue crack growth studies in AISI 316 stainless steel / European Journal of Mechanics — A Solids. 2020. Vol. 80. 103898. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2019.103898
5. **Tumanov N. V.** Sustained Fatigue Crack Growth: Micromechanism and Mathematical Modeling / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 11. P. 52 – 69 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-52-69
6. **Fedorov A. A., Razumovsky I. A., Matvienko Yu. G.** Local indentation as a way to reduce fatigue crack growth rate / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 11. P. 46 – 54 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-46-54
7. **Pokrovsky A. M., Chermoshentceva A. S.** Fatigue life assessment of a tensile plate with a transverse semi-elliptic crack / Izv. Vuzov. Mashinost. 2014. N 3. P. 42 – 46 [in Russian].
8. **Reyzmunt E. M.** Development of instrumental tools for analysis of survivability and safety of shell structures of technical objects / Inf. Matem. Tekhnol. Nauke Upravl. 2017. N 2(6). P. 113 – 122 [in Russian].
9. **Zhao C. Y., Huang P. Y., Zhou H., Zheng X. H.** Numerical Analysis of K_I of Semi-elliptical Surface Crack in Steel Structure Strengthened with FRP under tensile load / Applied Mechanics and Materials. 2012. Vol. 137. P. 42 – 49. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.137.42
10. **Hamam R., Pommier S., Bumbieler F.** Mode I fatigue crack growth under biaxial loading / International Journal of Fatigue. 2005. Vol. 27. P. 1342 – 1346. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.020
11. **Matvienko Yu. G.** Two-parametric fracture mechanics. — Moscow: Fizmatlit, 2020. — 208 p. [in Russian].
12. **Williams M. L.** On the Stress Distribution at the Base of a Stationary Crack / Journal of Applied Mechanics. 1957. Vol. 24(1). P. 109 – 114. DOI: 10.1115/1.4011454
13. **Roychowdhury S., Dodds Jr R. H.** Effect of T -stress on fatigue crack closure in 3-D small-scale yielding / International Journal of Solids and Structures. 2004. Vol. 41(9). P. 2581 – 2606. DOI: 10.1016/j.jisolsr.2003.11.004
14. **Hamam R., Pommier S., Bumbieler F.** Mode I fatigue crack growth under biaxial loading / International Journal of Fatigue. 2005. Vol. 27. P. 1342 – 1346. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.020

15. **Chernyatin A. S., Matvienko Y. G., Razumovsky I. A.** Fatigue surface crack propagation and intersecting cracks in connection with welding residual stresses / *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. 2018. Vol. 41. N 10. P 2140 – 2152. DOI: 10.1111/ffe.12808
16. **Seitl S., Knesl Z.** Two parameter fracture mechanics: Fatigue crack behavior under mixed mode conditional / *Eng. Fract. Mech.* 2008. Vol. 75. P 857 – 865. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2007.04.011
17. **Sih G. C., Barthelemy B. M.** Mixed mode fatigue crack growth predictions / *Engineering Fracture Mechanics*. 1980. Vol. 13. P 439 – 451. DOI: 10.1016/0013-7944(80)90076-4
18. **Stepanova L. V.** Influence of higher approximations in the asymptotic M. Williams stress field decomposition on the description of the stress-strain state at the crack tip. Part I / *Vestn. Samar. Univ. Estestvennonauch. Ser.* 2021. Vol. 27. N 4. P 30 – 67 [in Russian]. DOI: 10.18287/2541-7525-2019-25-1-63-79
19. **Nakamura T., Parks D. M.** Determination of elastic T -stress along three-dimensional crack front an interaction integral / *Int. J. Solid Struct.* 1992. Vol. 29 P 1597 – 1611. DOI: 10.1016/0020-7683(92)90011-h
20. **Liu H., Yang X., Li S., et al.** Modeling fatigue crack growth for a through thickness crack: An out-of-plane constraint-based approach considering thickness effect / *International Journal of Mechanical Sciences*. 2020. Vol. 178. 105625. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2020.105625
21. **Guo W., Zhu J., Guo W.** Equivalent thickness-based three-dimensional stress fields and fatigue growth of part-through cracks emanating from a circular hole / *Engineering Fracture Mechanics*. 2020. Vol. 228. 106927. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2020.106927
22. **Zhu J., Guo W., Guo W.** Surface fatigue crack growth under variable amplitude loading / *Engineering Fracture Mechanics*. 2020., Vol. 239. 107317. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2020.107317
23. **Pokrovskii A. M., Matvienko Yu. G.** Fracture criterion, taking into account the crack front constraints for Mode I crack / *Probl. Mashinostr. Nadezh. Mashin.* 2023. N 4. P 34 – 44 [in Russian].
24. **Feodosev V. I.** *Strength of materials*. — Moscow: BMSTU, 2018. — 544 p. [in Russian].
25. **Cherepanov G. V.** *Fracture Mechanics*. — Moscow: IKI, 2012. — 872 p. [in Russian].
26. **Murakami Y., ed.** *Handbook of stress intensity factors*. In 2 Volumes. Vol. 1. — Moscow: Mir, 1990. — 448 p. [Russian translation].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-64-72>

ОЦЕНКА ОХРУПЧИВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ

© Александр Евгеньевич Зорин^{1*}, Артем Сергеевич Романцов²

¹ Научно-исследовательский институт трубопроводного транспорта (НИИ Транснефть), Россия, 117186, Москва, Севастопольский пр., д. 47а; *e-mail: ZorinAE@niitnn.transneft.ru

² Ухтинский государственный технический университет, Россия, 169300, Ухта, ул. Первомайская, д. 13.

*Статья поступила 21 февраля 2023 г. Поступила после доработки 19 марта 2023 г.
Принята к публикации 28 апреля 2023 г.*

Механические характеристики металла определяются его химическим составом, особенностями структуры, ее деформационной способностью. Под последней понимается способность элементов структуры к релаксации внутренних напряжений при деформировании путем дислокационного скольжения, не приводящего к образованию трещин и разрушению. В работе рассмотрена возможность использования метода микроиндентирования для оценки деформационной способности структуры конструкционных сталей, обладающих относительно высокой пластичностью. Согласно теоретическому анализу повышение жесткости и снижение пластичности металла приводит к изменению механизма деформирования при внедрении индентора, в частности, к возникновению на поверхности рядом с отпечатком деформационных эффектов различной морфологии, которые могут служить признаком пластичности металла. Выполнены экспериментальные исследования на трубных сталях различных классов прочности и типов структуры. Они подтвердили, что по мере снижения деформационной способности металла (прежде всего в результате деформационного упрочнения) рядом с отпечатком формируется система локализованных сдвигов по линиям действия максимальных касательных напряжений. Предложена шкала для ранжирования данных локализованных сдвигов, определены оптимальная величина нагрузки и форма индентора, позволяющие обеспечить максимальную информативность микроиндентирования. По результатам микроиндентирования разработана методика оценки охрупчивания пластичных конструкционных сталей, которая может стать основой для создания эффективной технологии неразрушающего способа оценки состояния металла.

Ключевые слова: микроиндентирование; микротвердость; хрупкость; охрупчивание; конструкционные стали; локализованный сдвиг; деформационная способность.

EVALUATION OF EMBRITTLEMENT OF CONSTRUCTION STEELS BY MICROINDENTATION

© Alexander E. Zorin^{1*}, Artem S. Romantsov²

¹ Transneft Research Institute LLC, 47a, Sevastopolsky prosp., Moscow, 117186, Russia;
*e-mail: ZorinAE@niitnn.transneft.ru

² Ukhta State Technical University, 13, Pervomayskaya ul., Ukhta, 169300, Russia

Received February 21, 2023. Revised March 19, 2023. Accepted April 28, 2023.

The mechanical characteristics of a metal are determined by a combination of three groups of factors: the chemical composition, structural features and the deformation ability of the structure, i.e., the ability of elements to relax internal stresses during deformation through dislocation sliding which does not lead to the crack formation and destruction. The possibility of using microindentation to assess the deformation ability of the structure of structural steels with a relatively high ductility is the goal of the study. The theoretical analysis revealed that an increase in the stiffness and a decrease in the plasticity of a metal leads to a change in the deformation model during indentation and, in particular, to the occurrence of deformation effects of various morphologies on the surface near the imprint, which can be indicative of the metal plasticity. Experimental studies performed on pipe steels of various strength and types of the structure confirmed that as the deformation ability of the metal decreases (primarily as a result of deformation hardening), a system of localized shears is formed near the imprint along the lines of action of maximum tangential stresses. A scale for ranking data of localized shears is proposed and the optimal load value and shape of the indenter are determined which provide gaining maximum information by microindentation. A methodology for assessing the embrittlement of plastic construction steels based on the results of

microindentation has been developed, which can form a basis for creating an effective technology of non-destructive evaluation of the metal state.

Keywords: microindentation; microhardness; brittleness; embrittlement; construction steels; localized shear; deformation ability.

Введение

Одной из ключевых задач, стоящих перед организациями, эксплуатирующими опасные производственные объекты, является обеспечение их надежности и безопасности. В процессе службы конструкции подвергаются воздействию широкого спектра факторов и нагрузок, что может привести, в частности, к изменению эксплуатационных свойств стали — основного конструкционного материала. В результате точность и достоверность прогнозирования работоспособности такой конструкции резко снижается, а риск непредвиденного ее разрушения возрастает [1]. Для эффективного решения указанной задачи используют неразрушающие методы оценки состояния металла конструкций на этапе их эксплуатации.

Одним из таких методов, развитие которого способно привести к созданию эффективной технологии неразрушающей оценки состояния металла конструкций, является микроиндентирование.

Данный метод, известный с 50-х годов прошлого века, в свое время получил широкое развитие для физико-химического анализа металлов [2]. Однако интерес к нему в последнее время сильно снизился, поскольку он требовал вырезки образцов из металла и использования стационарного оборудования. При этом современные разрушающие методы исследований металла на микро- и мезоструктурном уровне, такие как электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и др., позволяют проводить более точный анализ, чем метод микроиндентирования.

В то же время современное оборудование способно реализовать метод микроиндентирования непосредственно на исследуемой конструкции [3]. Поэтому применение метода микроиндентирования как неразрушающего для оценки работоспособности конструкционных сталей имеет большое практическое значение.

Механические характеристики металла определяются взаимодействием таких факторов, как: химический состав (содержание легирующих элементов, вредных примесей и т.д.);

особенности структуры (тип, форма, размер структурных элементов, параметры неметаллических включений и т.д.);

деформационная способность структуры.

Под деформационной способностью структуры понимается способность ее элементов к релак-

сации внутренних напряжений при деформировании путем дислокационного скольжения, не приводящего к образованию трещин и разрушению. При этом реализуются различные механизмы упрочнения, препятствующие движению дислокаций.

Деформационная способность структуры полностью не определяет пластичность металла, однако является ее основой, которую могут снизить лишь другие факторы.

Очевидно, что микроиндентирование не позволяет оценить большинство факторов, определяющих механические свойства металла, однако это может быть сделано дополнительными, в том числе неразрушающими, методами [4, 5]. В данной работе рассмотрена возможность использования метода микроиндентирования для оценки деформационной способности структуры, в частности, снижения этой способности — охрупчивания.

Теоретическое обоснование использования метода

Теория механики контактного взаимодействия подробно изложена в работе [6]. Применительно к решению поставленной задачи рассмотрим два описанных в ней граничных случая — упругопластической и жесткопластической среды внедрения индентора.

В упругопластической среде вытеснение материала индентором на начальном этапе полностью компенсируется упругими смещениями окружающей среды, контуры пластической зоны почти целиком располагаются под областью контакта и поверхности равных деформаций имеют приблизительно полусферическую форму (рис. 1, а).

Жесткопластическая среда при нагружении включает области пластического течения и области жесткого состояния, где деформации отсутствуют. Напряженное состояние в областях течения описывается с помощью поля линий скольжения, проходящих параллельно направлению главных касательных напряжений в каждой точке поля, т.е. под углом 45° к направлениям главных нормальных напряжений. В данном случае пластическое течение локализовано в двух симметрично расположенных областях, обозначенных на рис. 1, б буквами *ABCDE*. Материал, окружающий эти области, считается жестким и не деформируется.

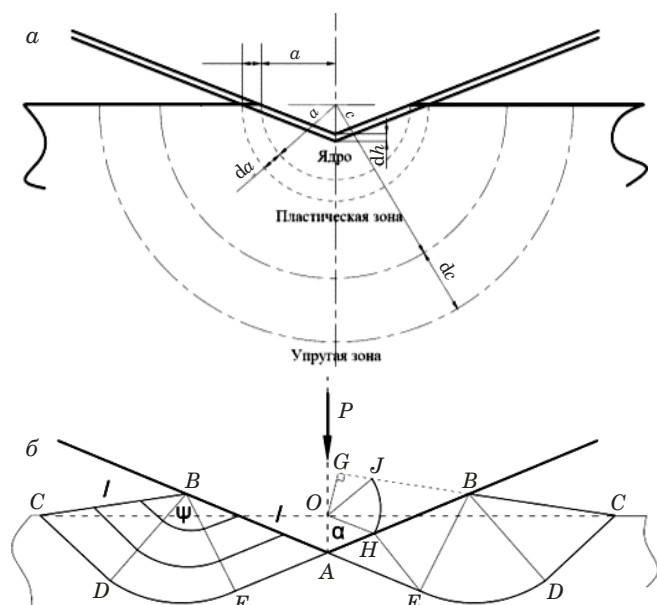


Рис. 1. Модель внедрения плоского индентора [6] в упругопластическую среду (а) и жесткопластическую среду (б)

Fig. 1. Model of indentation of a blunt indenter into [6]: а — elastic-plastic medium; б — rigid-plastic volume

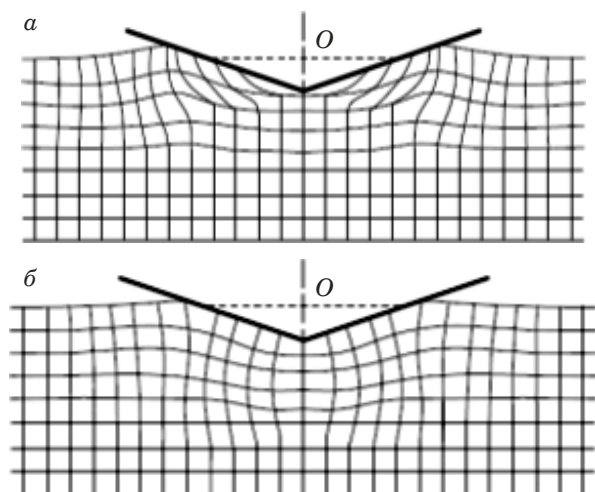


Рис. 2. Деформация тела при внедрении тупого индентора [6] в отсутствие трения (а) и проскальзывания (б) между материалом и индентором

Fig. 2. Deformation upon the indentation of a blunt indenter [6] in the absence of friction (а) and slippage (б) between the material and the indenter

На процесс вдавливания существенное влияние оказывает возникновение трения между гранью индентора и материалом. Деформация при этом развивается ниже вершины клина, а смещения угловых точек сетки от их начальных положений происходят примерно в радиальном направлении от точки О. Деформации тела при внедрении тупого индентора для случаев отсутствия трения и проскальзывания между материа-

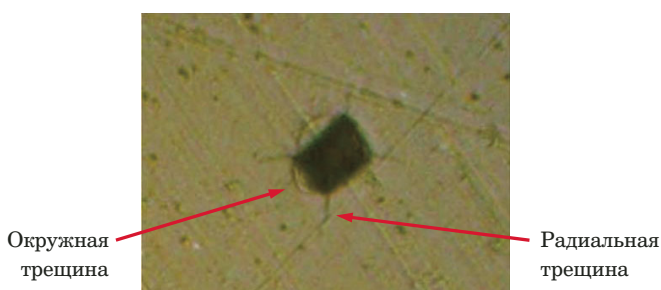


Рис. 3. Отпечаток индентора на поверхности стекла при нагрузке 50 гс

Fig. 3. Indenter imprint on the glass surface at a load of 50 gf

лом и индентором, вычисленные с помощью годографа, представлены на рис. 2 [6].

Исходя из приведенных данных можно заключить:

когда материал имеет высокие упругопластические характеристики, основная часть объема, вытесняемого при индентировании материала, смещается в радиальном направлении за счет упругого, а затем и пластического расширения окружающей среды;

если материал имеет низкую упругость и высокую жесткость, вытесняемый индентором материал перемещается в боковую зону, поднимаясь по краям лунки. Причем в случае низкой пластичности наблюдается ее локализованность, выраженная в появлении на поверхности деформационных эффектов различной морфологии, включая разрушения.

Известно [2], что разрушение при индентировании происходит только при вдавливании индентора в очень хрупкие тела (стекла, тугоплавкие соединения, минералы и т.д.). В качестве примера на рис. 3 приведен отпечаток при индентировании стекла. Видно, что формирование отпечатка сопровождается возникновением как радиальных трещин, образовавшихся путем отрыва в результате действия нормальных напряжений, так и трещин и сколов по окружности отпечатка, повторяющих контуры максимальных касательных напряжений, по которым происходило выдавливание материала.

В телах, обладающих более высокой пластичностью, разрушения не происходит. Это связано с тем, что по сравнению с другими видами нагружения (растяжение, сжатие, изгиб и т.д.) вдавливание отличается «мягкими» условиями деформирования, поскольку пластически деформирующийся объем окружен массой недеформированного материала, «подпирающей» зону пластической деформации и создающей условия, схожие со всесторонним сжатием. Вследствие этого сопротивление пластической деформации при ин-

дентировании более чем в четыре раза превышает сопротивление осевого сжатия [2].

Однако и в этом случае могут наблюдаться поверхностные эффекты рядом с отпечатком. Например, при индентировании аморфных сплавов (рис. 4) [7], обладающих специфической пластичностью (крайне низкой при растяжении и высокой при изгибе) образуются полосы локализованных сдвигов. Видно, что сформировавшиеся линии локализованного сдвига по своей морфологии аналогичны окружным трещинам (см. рис. 3), а также соответствуют контурам максимальных касательных напряжений.

Представленный анализ показывает, что по мере снижения пластичности схема деформирования металла при индентировании переходит от упругопластической (см. рис. 1, а) к жесткопластической (см. рис. 1, б). Деформация, вытесняющая объем металла в зоне отпечатка, становится более стесненной и реализуется в форме отдельных локализованных полос сдвига рядом с отпечатком, служащих при полном исчерпании пластичности очагами образования трещин и сколов. Причем, учитывая визуальную схожесть, однозначно отличить локализованный сдвиг от окружной трещины не так просто. В этом случае при изучении конструкционных сталей, обладающих относительно высокой пластичностью, морфология линий локализованных сдвигов рядом с отпечатком может служить информативным критерием, характеризующим деформационную способность структуры. В целях подтверждения данного предположения были проведены экспериментальные исследования.

Экспериментальное исследование

Для проведения испытаний изготавливали образцы металла, представленные в табл. 1.

В поперечном сечении образцов выполняли металлографические шлифы в соответствии с требованиями ГОСТ 5640–2020. Далее проводили микроиндентирование поверхности шлифов с последующим анализом морфологии деформаци-

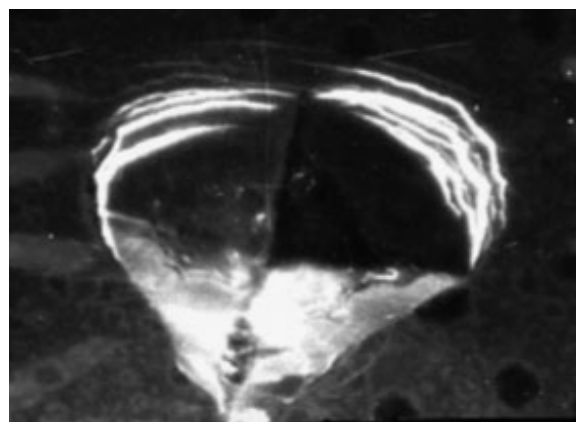


Рис. 4. Локализованные сдвиги рядом с отпечатком при микроиндентировании аморфного сплава Cr – Mo – Ni – C – Mg – Al (нагрузка 150 гс) [7]

Fig. 4. Localized shifts near the imprint during microindentation of an amorphous Fe – Cr – Mo – Ni – C – Mg – Al alloy (load 150 gf) [7]

онных эффектов рядом с отпечатком и определением значений микротвердости.

Отпечатки наносили индентором для определения микротвердости по Виккерсу (алмазная пирамида с углом при вершине 136°) при нагрузке 50 гс на микротвердомере ПМТ-3М в соответствии с ГОСТ 9450–76.

Образец № 1 подвергали травлению в соответствии с ГОСТ 5640–2020, и зоны для индентирования выбирали таким образом, чтобы отпечатки находились в центре ферритных зерен, площадь которых по диаметру значительно превышала размер отпечатка.

Остальные образцы не подвергали травлению, поскольку они имели мелкодисперсную структуру, затрудняющую анализ деформационных эффектов рядом с отпечатком.

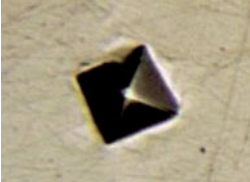
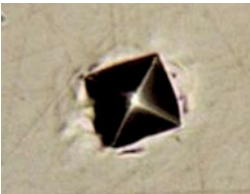
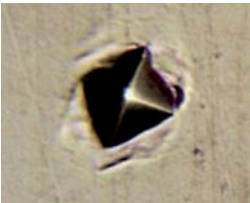
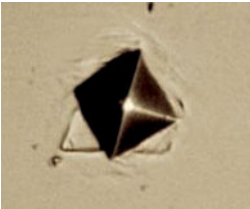
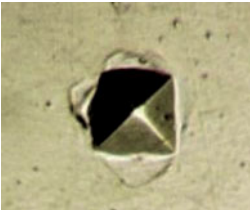
Полученные результаты показали, что морфология локализованных сдвигов, возникающих рядом с отпечатком, достаточно разнообразна. Для ее ранжирования введена балльная шкала, приведенная в табл. 2, по аналогии с известной шкалой хрупкости азотированных сталей [8].

Таблица 1. Наименование и характеристики образцов металла для исследований

Table 1. Characteristics of metal samples under study

Номер образца	Наименование конструкции, из которой вырезан образец	Марка стали	Состояние	Структура металла
1	Тройник Ду 89/Ду 89 мм, толщина стенки 12 мм	09Г2С	Новый	Ферритно-перлитная
2	Труба Ду 1220 мм, толщина стенки 12 мм	K56	Новая	Ферритно-перлитная
3	Труба Ду 1220 мм, толщина стенки 12 мм	K56	После термической обработки: $T_{\max} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{охл}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C/c}$	Бейнитно-мартенситная
4	Труба Ду 1020 мм, толщина стенки 15,7 мм	X80	Новая	Бейнитная

Таблица 2. Шкала хрупкости конструкционных сталей по результатам микроиндентирования**Table 2.** Scale of the brittleness of structural steels according to the results of microindentation

Балл	Описание	Фото
1	Отпечаток без видимых линий локализованного сдвига и следов неоднородной пластической деформации*	
2	Следы неоднородной пластической деформации, короткие**, четкие линии локализованного сдвига у 1 – 3 граней отпечатка	
3	Четкие линии локализованного сдвига средней*** длины у 1 – 2 граней отпечатка или короткие линии у 4 граней отпечатка	
4	Четкие линии локализованного сдвига средней*** длины у 3 – 4 граней отпечатка или образование протяженных**** линий у 1 – 2 граней отпечатка	
5	Четкие протяженные**** линии локализованного сдвига у 3 – 4 граней отпечатка или у 2 граней с линиями средней*** длины еще у 1 – 2 граней	

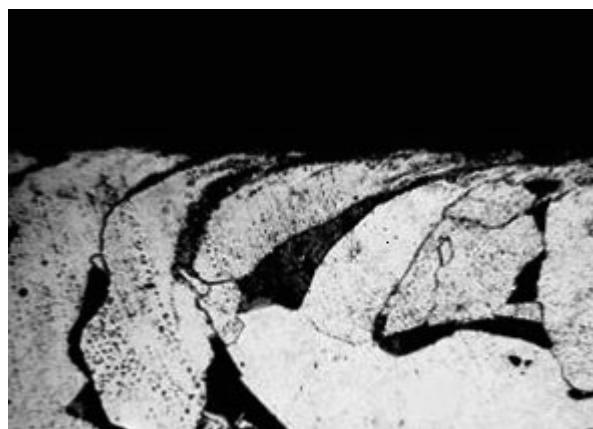
* Признаки анализировали при максимальной резкости изображения отпечатка.

** Короткая линия локализованного сдвига: длина линии составляет не более трети от длины грани отпечатка.

*** Линия локализованного сдвига средней длины: длина линии составляет от трети до двух третей от длины грани отпечатка.

**** Протяженная линия локализованного сдвига: длина линии составляет более двух третей от длины грани отпечатка.

На первом этапе исследовали образец № 1. Установлено, что микроиндентирование ферритных зерен во внутреннем объеме не приводит к возникновению каких-либо деформационных эффектов рядом с отпечатком (балл 1 из табл. 2), а среднее значение микротвердости составляет 131 кгс/мм². В то же время в приповерхностном слое глубиной около 0,5 мм зафиксировали локализованные сдвиги и одновременно — возраста-

**Рис. 5.** Структура приповерхностного слоя образца № 1**Fig. 5.** Structure of the subsurface layer of sample N 1

ние значения микротвердости. Причем оба явления усиливались по мере приближения к наружной поверхности. В частности, среднее значение микротвердости поверхностных ферритных зерен достигло 214 кгс/мм², а картина локализованных сдвигов в этой зоне соответствовала 4-му и 5-му баллам из табл. 2.

Результаты свидетельствуют, что приповерхностный слой металла тройника подвергся при производстве сильному деформационному упрочнению, следствием чего стало значительное повышение микротвердости металла и возникновение развитых локализованных сдвигов рядом с отпечатками в этой зоне. Подтверждением данного заключения является характер структуры приповерхностного слоя образца № 1, приведенной на рис. 5, которая представляет собой сильно деформированные вытянутые зерна феррита и перлита.

На втором этапе проводили сравнительные исследования образца № 2, вырезанного из нормализованной трубы в исходном состоянии, и образца № 3, вырезанного из той же трубы, а затем подвергнутого закалке. Установлено, что металл образца № 2 имеет значения микротвердости в диапазоне 162 – 180 кгс/мм² во всем объеме и 1-й балл хрупкости в соответствии с табл. 2, в том числе в приповерхностном слое. Для образца № 3 значения микротвердости — 267 – 326 кгс/мм² во всем объеме, а морфология локализованных сдвигов рядом с отпечатком сильно различается — от 2 до 5 баллов (см. табл. 2).

Из полученных результатов видно, что микротвердость образца № 3 выше, чем образца № 2, что обусловлено его химическим составом и дисперсностью структуры, а также высокой деформационной способностью структуры, достигнутой нормализующей термической обработкой. В результате закалки в образце № 3 сформировалась неравновесная структура с высокой плотно-

стью дислокаций и низкой деформационной способностью. Это привело как к резкому повышению значений микротвердости относительно стали в исходном состоянии, так и к возникновению локализованных сдвигов различной морфологии. Причем неоднородная картина локализованных сдвигов по объему образца свидетельствует и о его неоднородной пластичности.

На третьем этапе исследовали образец № 4. По всему объему образца значения микротвердости составляли 235 – 286 кгс/мм², а морфология локализованных сдвигов оценивалась от 4 – 5 баллов в приповерхностном слое металла глубиной около 0,5 мм до 3 – 4 баллов в центральной части.

Видно, что по средним значениям микротвердости образец № 4 близок к закаленному образцу № 3, а по развитости морфологии локализованных сдвигов рядом с отпечатком даже превосходит его. Объяснением этому служит технология производства листов стали X80 — контролируемая прокатка с ускоренным охлаждением. Реализация данной технологии приводит к возникновению в металле бейнитной структуры, которая сама по себе не является полностью равновесной и характеризуется повышенной плотностью дислокаций. При этом данная структура дополнительно подвергается высоким пластическим деформациям при механической обработке, что в результате приводит к очень высокой плотности дислокаций в металле и практически полному исчерпанию возможности его деформационного упрочнения.

Анализируя полученные результаты, можно увидеть, что морфология локализованных сдвигов коррелирует с деформационной способностью структуры, в частности, с ее способностью к релаксации внутренних напряжений путем деформационного упрочнения.

Как уже было отмечено, морфология локализованных сдвигов напрямую не определяет пластичность металла. Поэтому несмотря на низкую деформационную способность структуры стали X80 имеет приемлемые пластичность и ударную вязкость за счет оптимального химического состава, низкого количества вредных примесей, формы и размера структурных элементов и других факторов. Однако следует ожидать, что возникновение условий, приводящих к появлению в металле при деформировании развитой системы локализованных сдвигов, прежде всего будет негативно сказываться на характеристиках трещиностойкости, поскольку последние являются очагами для зарождения и развития трещин. Данное предположение подтверждают исследования [9], в которых установлены низкие характеристики хладноломкости и трещиностойкости стали X80.

Следует отметить связь между морфологией локализованных сдвигов рядом с отпечатком и значениями микротвердости. С одной стороны, наблюдается общая качественная зависимость между данными характеристиками — развитие локализованных сдвигов во всех случаях сопровождается повышением средних значений микротвердости. С другой стороны, количественная связь между данными характеристиками отсутствует — при одной и той же морфологии локализованных сдвигов значения микротвердости могут существенно отличаться. Причем это отличие носит как системный характер (при сравнении средних баллов хрупкости и средних значений микротвердости для разных образцов), так и частный (при сравнении данных характеристик для разных отпечатков на одном образце).

Объяснение данных результатов может быть найдено из анализа четырех известных физических моделей упрочнения материалов с кристаллической структурой [10, 11]:

дислокационной — увеличение плотности дислокаций препятствует их взаимному перемещению и выходу на поверхность;

зернограничной — сдерживание движения дислокаций границами зерен;

твердорастворной — упрочнение за счет искажения кристаллической решетки материала в результате внедрения или замещения ее атомов легирующими элементами;

дисперсионной — упрочнение за счет выделения частиц других фаз, оказывающих сопротивление движению дислокаций.

Реализация каждой из этих моделей упрочнения в соответствующей степени напрямую увеличивает сопротивляемость металла пластической деформации, в частности, повышает твердость. Что касается пластичности, т.е. способности к формоизменению без разрушения, то такая обратная зависимость не существует. Только дислокационное упрочнение, прямо пропорциональное повышению твердости, снижает пластичность структуры, в остальных случаях эта связь более сложная и обусловлена особенностями реализации различных видов упрочнения [10, 11].

Таким образом, значения микротвердости отражают уровень упрочнения металла от рассмотренных выше процессов, а морфология локализованных сдвигов рядом с отпечатком — вклад данных процессов в снижение пластичности и сопротивляемости разрушению за счет изменения механизма пластической деформации.

Справедливо будет предположить, что на сопротивляемость разрушению влияет сочетание уровня упрочнения и деформационной способности металла, поэтому применительно к решению задачи создания эффективной технологии неразрушающей оценки состояния металла обе дан-

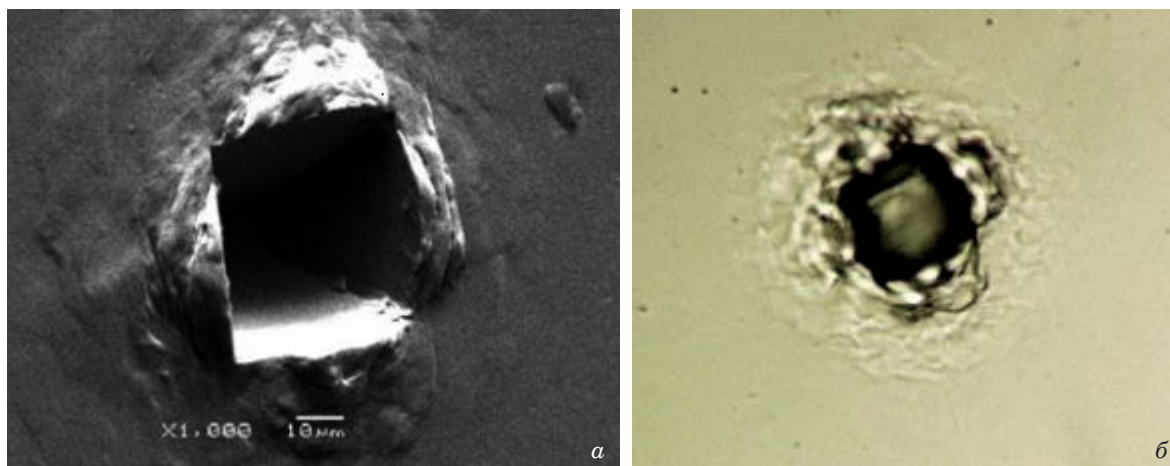


Рис. 6. Деформационная картина рядом с отпечатком индентора в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине в 60° : электронная микроскопия отпечатка, $\times 1000$ (а); оптическая микроскопия отпечатка, $\times 600$ (б)

Fig. 6. The deformation pattern near the indenter imprint in the form of a regular four-sided diamond pyramid with an angle at the apex of 60° : electron microscopy of the imprint ($\times 1000$) (a); optical microscopy of the imprint ($\times 600$) (b)

ные характеристики являются информативными и должны оцениваться в совокупности.

Для использования полученных результатов в практических целях интерес представляет оценка влияния типа индентора и величины нагрузки на формируемую морфологию локализованных сдвигов рядом с отпечатком.

Для этого, помимо индентора в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине в 136° , опробовали:

индентор Бирбаума (правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине в 90°);

специально изготовленный индентор в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине в 60° .

Нагрузки на индентор варьировали в диапазоне 20 – 500 гс.

Исследования выполняли на образце № 1 (см. табл. 1), поскольку, как установлено, он содержит и зону, в которой формируются развитые локализованные сдвиги рядом с отпечатком (приповерхностный слой), и зону с полным отсутствием подобных деформационных эффектов (основной объем образца).

Дополнительно выполняли электронно-микроскопический анализ отпечатков с использованием сканирующего электронного микроскопа SU8000 (Hitachi).

Полученные результаты показали, что по мере увеличения остроты индентора рядом с отпечатком начинают формироваться ярко выраженные навалы металла, т.е. независимо от упруго-пластических свойств увеличение объема вытесняемого металла под отпечатком приводит к его выдавливанию на свободную поверхность

(рис. 6, а). Это, в свою очередь, мешает идентификации локализованных сдвигов при визуальном анализе отпечатков (рис. 6, б).

По мере повышения нагрузки развитость локализованных сдвигов падает и практически исчезает при нагрузках свыше 200 гс, даже в поверхностном слое образца № 1, где фиксировали отпечатки с 5-м баллом хрупкости в соответствии с табл. 2.

Такой неожиданный результат может быть объяснен сменой механизма пластической деформации в зоне формирования отпечатка по мере увеличения нагрузки. В частности, как представлено на рис. 2, б, возникновение трения при внедрении индентора приводит к локализации зоны пластической деформации под отпечатком, даже при жесткопластической модели деформирования. В результате образовавшиеся на начальной стадии внедрения локализованные сдвиги рядом с отпечатком в дальнейшем поглощаются расширяющейся поверхностью контакта индентора с металлом, а новые деформационные эффекты на поверхности уже не появляются.

Таким образом, наиболее информативная картина локализованных сдвигов рядом с отпечатком наблюдается при использовании менее острого индентора и меньшей нагрузке. Учитывая, что начиная с определенного размера анализ отпечатков затруднен средствами оптической микроскопии, оптимально использовать индентор в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине в 136° при нагрузке 50 гс.

Результаты исследования

К настоящему времени известно достаточно много способов оценки хрупкости материалов по результатам микроиндентирования. Наиболее популярное из них — расчет критического коэффициента интенсивности напряжений по максимальной длине радиальной трещины [12 – 14] и средней длине радиальных трещин [15, 16]; определение параметра Палмквиста, учитывающего длину всех радиальных трещин [17, 18]; оценка показателя микрохрупкости, учитывающего количество и тип трещин и сколов [2].

Однако все эти способы применимы только для оценки хрупких материалов, индентирование которых приводит к возникновению трещин и сколов рядом с отпечатком.

Известен также метод математической обработки результатов замеров микротвердости для оценки накопленной поврежденности в металле конструкции и прогнозирования ее остаточного ресурса [19]. В нем предложено вычислять коэффициент поврежденности металла на основании сравнительного анализа количества «упрочнившихся» и «разупрочнившихся» зерен после серии измерений микротвердости и в металле в исходном состоянии. Такой подход нельзя назвать оптимальным, поскольку на значения микротвердости при случайном индентировании оказывает влияние большое количество факторов, как связанных с протеканием деградиационных процессов (упрочнение, образование микротрещин, старение), так и не связанных с ними (попадание в различные фазы металла, в границы зерен, химическая неоднородность и т.д.). При этом корректно идентифицировать данные процессы, учесть степень их проявления и влияние на свойства металла только по изменению значений микротвердости, очевидно, затруднительно.

Исходя из представленных выше результатов, может быть предложен способ оценки степени охрупчивания конструкционных сталей, обладающих относительно высокой пластичностью, на базе получения значений микротвердости и анализа морфологии локализованных сдвигов в зоне отпечатка. Способ заключается в определении показателя хрупкости металла

$$K_h = \frac{0,01}{n} \sum_{i=1}^n HV_{\mu_i(h)} Z_{p(h)}, \quad (1)$$

где K_h — значение показателя хрупкости металла на глубине h ; $HV_{\mu_i(h)}$ — i -е значение микротвердости металла в серии измерений на глубине h , кгс/мм²; n — количество отпечатков в серии измерений на глубине h ; $Z_{p(h)}$ — суммарный балл

хрупкости металла на глубине h . Последний вычисляем по формуле

$$Z_p = 0 \cdot n_1 + 1 \cdot n_2 + 2n_3 + 3n_4 + 4n_5, \quad (2)$$

где n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 — относительные количества отпечатков от общего их числа в серии измерений с данным баллом хрупкости в соответствии с табл. 2.

Микроиндентирование проводят с использованием индентора в форме правильной четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине в 136° при нагрузке в 50 гс. При этом морфологию локализованных сдвигов целесообразно оценивать по отпечаткам, нанесенным на нетравленную поверхность, а значения микротвердости — по отпечаткам, нанесенным в основные элементы структуры на протравленной поверхности.

Заключение

Установлено, что морфология локализованных сдвигов, возникающая рядом с отпечатком при микроиндентировании пластичных конструкционных сталей, отражает деформационную способность структуры и может быть использована в качестве информативного критерия ее охрупчивания.

Разработана методика оценки охрупчивания конструкционных сталей по результатам микроиндентирования, которая может быть рекомендована для неразрушающего контроля оценки состояния металла конструкций.

Проведение дополнительных исследований по установлению эмпирической взаимосвязи между предложенным показателем хрупкости и механическими характеристиками металла (прежде всего трещиностойкостью) с учетом влияния факторов структуры и химического состава позволит достоверно прогнозировать прочность и долговечность ответственных стальных конструкций в различных условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Махутов Н. А., Гаденин М. М., Чернявский О. Ф., Чернявский А. О. Исследования свойств материалов при сложных условиях малоциклового деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 7. С. 49 – 58. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-7-49-58
2. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов. — М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. — 224 с.
3. Зорин А. Е. Разработка портативного микротвердомера для выполнения неразрушающей оценки состояния металла газопроводов / Нефть, газ и бизнес. 2015. № 8. С. 35 – 38.
4. Фомин В. Н., Сауле К. А., Рустембеков К. С. и др. Оптимизация параметров лазерно-искрового эмиссионного спектрометра с применением вероятностно-детерминированного планирования эксперимента / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 5. С. 14 – 19. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-14-19

5. **Матвеев В. И.** Testing and control и NDT RUSSIA 2017: большой выбор оборудования / Мир измерений. 2017. № 4. С. 60 – 63.
6. **Джонсон К.** Механика контактного взаимодействия. — М.: Мир, 1989. — 509 с.
7. **Верещагин М. Н., Шепелевич В. Г., Остриков О. М. и др.** Влияние изохронного отжига на зарождение полос сдвига вблизи концентратора напряжений на поверхности аморфных сплавов на основе железа / Прикладная механика и техническая физика. 2003. Т. 44. № 5(261). С. 97 – 101.
8. **Гудцов Н. Г.** Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: Справочник. — М.: Metallurgizdat, 1957. — 1204 с.
9. **Солнцев К. А., Кантор М. М., Боженков В. А. и др.** О склонности к хладноломкости феррито-бейнитных сталей класса прочности X80 / Наука и техника в газовой промышленности. 2009. № 1(36). С. 62 – 67.
10. **Сандомирский С. Г.** Статистический анализ и использование взаимосвязей между физико-механическими свойствами сталей и чугунов. — Минск: Беларуская навука, 2021. — 144 с.
11. **Порошин В. Б.** Конструкционная прочность. — М.: Инфра-Инженерия, 2022. — 440 с.
12. **Плетнев А. А.** Микромеханические свойства спеченных образцов ВТСП-керамики / Сборник материалов XXV региональной конференции молодых ученых и исследователей Волгоградской области, 2021. С. 143.
13. **Bulatov M., Shatsov A., Grigirev N., Malkov N.** Strength, crack resistance and optical losses of heat-treated silica fibers coated with non-ferrous metal / Optical Fiber Technology. 2023. Vol. 75. Art. 103174. DOI: 10.1016/j.yofte.2022.103174
14. **Henry R., Le Roux N., Zacharie-Aubrun I., et al.** Indentation cracking in mono and polycrystalline cubic zirconia: Methodology of an apparent fracture toughness evaluation / Material Science and Engineering: A. 2022. Vol. 860. Art. 144261. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144261
15. **Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. и др.** Микропрочностные свойства имплантированных монокристаллов кремния / Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. 2012. № 12. С. 79 – 88.
16. **Щербак Г. В., Мурашов А. А., Сметанин К. Е. и др.** Исследование анизотропии свойств режущей пластины, полученной по технологии керамической 3D-печати (LCM) из композита Al_2O_3/ZrO_2 (ZTA) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 64 – 69. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-64-69
17. **Тюрин А. И., Поверинова Г. В., Куприякин А. М.** Влияние скорости относительной деформации на величину трещиностойкости Si и Ge при динамическом микроиндентировании / Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2007. Т. 12. № 1. С. 84 – 87.
18. **Lube T.** Fracture Toughness Measurement / Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021. Vol. 1. P. 762 – 774. DOI: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00001-1
19. **Зорин Е. Е., Пирожков В. Г., Маляревская Е. К.** Использование математико-статистической обработки результатов замеров микротвердости для оценки рассеянной поврежденности в материале конструкции / Магистральные и промышленные трубопроводы: проектирование, строительство, эксплуатация, ремонт. Научно-технический сборник. 2000. Т. № 3. С. 45 – 51.
- literatury po chernoy i tsvetnoy metallurgii, 1962. — 224 p. [in Russian].
3. **Zorin A. E.** Development of a portable microhardness tester for performing a non-destructive assessment of the state of the metal of gas pipelines / Neft Gas Bizness. — 2015. N 8. P. 35 – 38 [in Russian].
4. **Fomin V. N., Saule K. A., Rustembekov K. S., et al.** Optimization of parameters of a laser spark emission spectrometer using probabilistic deterministic experiment planning / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N. 5. P. 14 – 19 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-5-14-19
5. **Matveev V. I.** Testing and control and the Tax Code of the Russian Federation 2017: a large selection of equipment / Mir Izmer. 2017. N 4. P. 60 – 63 [in Russian].
6. **Johnson K.** Mechanics of contact interaction. — Moscow: Mir, 1989. — 509 p. [Russian translation].
7. **Vereshchagin M. N., Shepelevich V. G., Ostrikov O. M., et al.** The effect of isochronous annealing on the generation of shear bands near the stress concentrator on the surface of amorphous iron-based alloys / Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz. 2003. Vol. 44. N 5(261). P. 97 – 101 [in Russian].
8. **Gudtsov N. G.** Metallovedenie and heat treatment of steel and cast iron: Handbook. — Moscow: Metallurgizdat, 1957. — 1204 p. [in Russian].
9. **Solntsev K. A., Kantor M. M., Bozhenov V. A., et al.** On the tendency to cold fracture of ferrite-bainite steels of strength class X80 / Nauka Tekhnol. Gaz. Prom. 2009. N 1(36). P. 62 – 67 [in Russian].
10. **Sandomirsky S. G.** Statistical analysis and use of interrelations between physical and mechanical properties of steels and cast iron. — Minsk: Belarusskaya navuka, 2021. — 144 p. [in Russian].
11. **Poroshin V. B.** Structural strength. — Moscow: Infra-Inzheneriya, 2022. — 440 p. [in Russian].
12. **Pletnev A. A.** Micromechanical properties of sintered samples of HTSP-ceramics / Collection of materials of the XXV regional conference of young scientists and researchers of the Volgograd oblast'. 2021. P. 143 [in Russian].
13. **Bulatov M., Shatsov A., Grigirev N., Malkov N.** Strength, crack resistance and optical losses of heat-treated silica fibers coated with non-ferrous metal / Optical Fiber Technology. 2023. Vol. 75. Art. 103174. DOI: 10.1016/j.yofte.2022.103174
14. **Henry R., Le Roux N., Zacharie-Aubrun I., et al.** Indentation cracking in mono and polycrystalline cubic zirconia: Methodology of an apparent fracture toughness evaluation / Material Science and Engineering: A. 2022. Vol. 860. Art. 144261. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144261
15. **Vabishevich S. A., Vabishevich N. V., Brinkevich D. I., et al.** Micro-strength properties of implanted silicon single crystals / Vestn. Polotsk. Gos. Univ. Ser. C. Fund. Nauki. 2012. N 12. P. 79 – 88 [in Russian].
16. **Shcherbak G. V., Murashov A. A., Smetanin K. E., et al.** Investigation of the anisotropy of the properties of the cutting plate obtained by the technology of ceramic 3D printing (LCM) from the composite Al_2O_3/ZrO_2 (ZTA) / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N. 11. P. 64 – 69 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-11-64-69
17. **Tyurin A. I., Pavinova G. V., Kupriyakin A. M.** The influence of the relative deformation rate on the crack resistance of Si and Ge in dynamic microindentation / Vestn. Tambov. Univ. Ser. Estestv. Tekhn. Nauki. 2007. Vol. 12. N 1. P. 84 – 87 [in Russian].
18. **Lube T.** Fracture Toughness Measurement / Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021. Vol. 1. P. 762 – 774. DOI: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00001-1
19. **Zorin E. E., Pirozhkov V. G., Malyarevskaya E. K.** The use of mathematical and statistical processing of the results of microhardness measurements to assess scattered damage in the structural material / Magistr. Promysl. Truboprov. Proekt. Stroit. Eksp. Remont. 2000. Vol. 3. P. 45 – 51 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-73-81>

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА ИСПЫТАНИЙ И КОЛИЧЕСТВА УЧАСТНИКОВ НА ОЦЕНКУ КВАЛИФИКАЦИИ ПРИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

© Николай Юрьевич Подживотов

НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17;
e-mail: nikolay.podzhivotov@gmail.com

*Статья поступила 23 января 2023 г. Поступила после доработки 28 февраля 2023 г.
Принята к публикации 30 марта 2023 г.*

Представлены результаты сравнительного анализа статистических показателей оценки квалификации, определяемых при межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ). Выбраны следующие основные статистические показатели: приписанное значение; стандартное отклонение для оценки квалификации; стандартная неопределенность приписанного значения. Статистические показатели определяли в соответствии с алгоритмом А ГОСТ Р 50779.60. Их сравнение выполняли на основе данных численного эксперимента (генерации случайных чисел) для временного сопротивления алюминиевого сплава Д16АТ в зависимости от количества образцов и числа участников программы квалификации МСИ. Расчет и последующий статистический анализ показателей проверки квалификации проводили на основе значений, сгенерированных с помощью программного обеспечения. Генерация случайных чисел выполнялась для характеристики, имеющей нормальный закон распределения с параметрами среднего, равного 450 МПа, и среднеквадратического отклонения, равного 5 МПа. Выбранные в качестве примера значения параметров нормального распределения соответствовали среднему уровню временного сопротивления при растяжении стандартных образцов из листов алюминиевого сплава Д16АТ. Численный эксперимент (генерацию случайных значений) проводили для заданных случаев числа участников и количества образцов проверки квалификации (ОПК) независимо друг от друга отдельными выборками соответствующего объема. В общей сложности сгенерировано 36 000 значений временного сопротивления для ОПК из листов алюминиевого сплава Д16АТ. В результате расчетов для каждого выбранного статистического показателя программы квалификации МСИ на основе сгенерированных данных определено 48 средних значений (по числу рассматриваемых реализаций программ МСИ в зависимости от количества участников и ОПК). В итоге среднее значение каждого статистического показателя было определено на выборках объемом от 250 до 2000 сгенерированных (экспериментальных) значений в зависимости от числа участников и количества ОПК. Проведенный анализ позволил оценить влияние объема испытаний и количества участников на оценку квалификации при межлабораторных сличительных испытаниях. Показано, что для выбранного диапазона числа участников МСИ (от 5 до 20) и количества ОПК (от 5 до 10 шт.) величина приписанного значения x_{pl} не зависит ни от количества испытанных ОПК, ни от числа участников МСИ. Максимальное отклонение приписанного значения от заданного уровня временного сопротивления (450 МПа) составило всего 0,13 %, что находится в пределах погрешности (округлений) для данного уровня значений и не может привести к существенным ошибкам при проверке квалификации при МСИ. Стандартное отклонение для оценки квалификации независимо от числа участников уменьшается при увеличении количества ОПК, но такое уменьшение является незначительным и не превосходит величину среднеквадратического отклонения (СКО) временного сопротивления при растяжении (для выбранной модели генерации экспериментальных значений величина СКО принята равной 5 МПа). В отличие от приписанного значения и стандартного отклонения для оценки квалификации, стандартная неопределенность приписанного значения для предела прочности стандартных образцов из листов алюминиевого сплава Д16АТ зависит от числа участников программы МСИ и количества ОПК, испытанных каждым участником, и снижается при увеличении числа участников программ МСИ и количества ОПК.

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания; проверка квалификации; число участников испытаний; образцы проверки квалификации; объем выборки; статистические показатели; анализ данных.

THE EFFECT OF THE VOLUME OF TESTS AND THE NUMBER OF PARTICIPANTS ON THE ASSESSMENT OF QUALIFICATION IN INTERLABORATORY COMPARISON TESTS

© Nikolay Yu. Podzhivotov

SIC "Kurchatov Institute" — VIAM, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; e-mail: nikolay.podzhivotov@gmail.com

Received January 23, 2023. Revised February 28, 2023. Accepted March 30, 2023.

The results of a comparative analysis of statistical indicators for assessing the proficiency determined during interlaboratory comparison tests (ICT) are presented. The main statistical indicators were selected: the assigned value, standard deviation for assessment the proficiency and standard uncertainty of the assigned value. Statistical indicators were determined in accordance with Algorithm A, GOST R 50779.60. Comparison of the indicators was carried out on the basis of numerical experiment data (random number generation) for the ultimate tensile strength of a D16AT aluminum alloy depending on the number of samples and the number of participants in the ICT qualification program. The calculation and subsequent statistical analysis of the proficiency test scores was based on the values generated by the software. Random number generation is performed for a characteristic that has a normal distribution law with the parameters of the mean equal to 450 MPa and standard deviation equal to 5 MPa. The values of the normal distribution parameters chosen as an example corresponded to the average level of tensile strength values of standard specimens made of D16AT aluminum alloy sheets. The numerical experiment (generation of random values) was carried out for given cases of the number of participants and the number of proficiency testing samples (PTS) independently of each other using separate samples of the appropriate size. A total of 36,000 ultimate tensile strength values were generated for the proficiency testing samples made of D16AT aluminum alloy sheets. As a result of calculations, 48 average values were determined (according to the number of considered implementations of ICT programs, depending on the number of participants and the proficiency testing samples) for each selected statistical indicator of the ICT qualification program. The average value of each statistical indicator was determined on samples with a bulk of 250 to 2000 generated (experimental) values, depending on the number of participants and the number of proficiency testing samples. The analysis thus performed made it possible to evaluate the influence of the volume of tests and the number of participants on the assessment of the proficiency in interlaboratory comparative tests. It is shown that for the selected range of the number of ICT participants (from 5 to 20) and the number of PTS (from 5 to 10), the value of the assigned x_{pt} value does not depend either on the number of tested PTS or the number of ICT participants. The maximum discrepancy between the assigned value and the given level of tensile strength (450 MPa) is 0.13%, which falls within the error (rounding) for this level of values and cannot lead to significant errors in proficiency testing during ICT. The standard deviation for the qualification assessment, regardless of the number of participants, decreases with an increase in the number of proficiency testing samples, but such a decrease is insignificant and does not exceed the standard deviation (SD) value of the ultimate tensile strength (for the selected model for generating experimental values, the SD value is accepted to be 5 MPa). In contrast to the assigned value and the standard deviation for the qualification assessment, it is shown that the standard uncertainty of the assigned value for the ultimate tensile strength of standard samples made of D16AT aluminum alloy sheets depends on the number of participants and the number of proficiency testing samples tested by each participant and decreases with an increase in the number of participants in ICT programs and the number of proficiency testing samples.

Keywords: interlaboratory comparative tests; proficiency testing; number of participants; proficiency testing samples; sample size; statistical indicators; data analysis.

Введение

Межлабораторные сличительные испытания (МСИ) как эффективный инструмент оценки квалификации испытательных лабораторий проводят в целях повышения качества выполнения экспериментальных исследований [1, 2].

В зависимости от вида испытаний количество лабораторий, участвующих в той или иной программе квалификации посредством МСИ, может отличаться в несколько раз или даже на порядок. Разное число участников в программе квалификации обусловлено целым рядом причин, например, ограничениями в области аккредитации, специализацией испытательных лабораторий,

объемом финансирования, наличием или отсутствием у участников необходимого испытательного оборудования, опыта, квалификацией персонала, актуальностью и востребованностью для лабораторий отрасли того или иного вида исследований и т.д. [3 – 6].

Иногда необходимо оценить квалификацию ряда отраслевых лабораторий, специализирующихся на проведении «специальных», редких по виду испытаний. Число лабораторий, которые проводят такие испытания и при этом готовы участвовать в МСИ, невелико — может быть ограничено всего двумя или тремя участниками. Если же проводят простые стандартные испытания, в программе квалификации МСИ могут уча-

ствовать десятки лабораторий. Но и в первом, и во втором случаях оценка квалификации лабораторий должна быть объективной и обоснованной и не зависеть от количества участников в каждой программе.

Очевидно, что для обеспечения объективной оценки квалификации участников в первом и втором случаях должны быть применены различные статистические подходы. В нормативной документации по статистической оценке результатов МСИ (ГОСТ 50779.60) предусмотрен выбор алгоритмов и методов оценки квалификации в зависимости от числа участников.

Цель данной работы — оценка влияния объема испытаний и количества участников на оценку квалификации при МСИ. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Материалы и методы исследования

При малом числе участников программы МСИ оценку квалификации проводили на основании экспертной оценки, т.е. путем сравнительного анализа результатов испытаний участников и экспертной лаборатории. В случае большого числа участников использовали статистический подход, основанный на робастном методе получения приписанных значений оцениваемых характеристик по результатам анализа испытаний всех лабораторий, участвующих в данной программе квалификации.

Обычно количество образцов для проверки квалификации (ОПК), т.е. объем испытаний, проводимых каждым участником в рамках одной программы квалификации, остается неизменным и в первом, и во втором случаях. Иными словами, количество ОПК не зависит от числа участников в данной программе.

В некоторых случаях участник МСИ в рамках одной программы квалификации вправе испытывать дополнительный набор ОПК. При этом дополнительный набор ОПК имеет такое же фиксированное количество образцов, как и у других участников, а результаты испытаний дополнительных наборов учитываются в общем анализе как результаты отдельных участников.

Кроме того, часто количество ОПК для различных программ МСИ одинаково, оно не зависит и от программы квалификации, т.е. от вида испытаний (конечно, если иного не требуют условия проведения испытаний) [7–11]. При этом

разные виды испытаний объективно, т.е. независимо от проводящих их лабораторий, характеризуются различными уровнями неопределенности получаемых характеристик. Таким образом, при испытаниях не учитывается влияние неопределенности, характерное для того или иного вида испытаний, а также оцениваемых характеристик, что в итоге может привести к некорректным результатам проверки квалификации лабораторий [12, 13].

Вопрос оценки неопределенности различных видов испытаний, оцениваемых характеристик, стабильности результатов тех или иных видов испытаний, различных образцов и материалов является важной самостоятельной задачей, решение которой требует статистического обоснования [14, 15]. Но в представленном анализе указанные неопределенности не оценивались напрямую, поскольку статистические показатели квалификации определялись только при одном виде испытаний (растяжении при комнатной температуре) и для одной характеристики (временного сопротивления) в зависимости от изменения количества ОПК и числа участников.

Но будет ли количество ОПК, необходимое и достаточное для объективной оценки квалификации, зависеть от числа участников данной программы квалификации?

На первый взгляд, представляется логичным, что для сохранения объективности и обоснованности результатов квалификации лабораторий посредством МСИ при небольшом числе участников каждому из участников потребуется испытывать большее количество ОПК, чем в случае, когда число участников достаточно велико. Другими словами, чем меньше число участников программы МСИ, тем большее количество ОПК в рамках данной программы они должны испытать. Но не стоит забывать и о том, что независимо от количества участников должен существовать тот минимальный объем образцов (испытаний), который требуется испытать каждому участнику для получения обоснованных оценок экспериментальных характеристик и в итоге — корректной квалификации.

С одной стороны, точность оценок характеристик, получаемых самим участником, зависит от количества ОПК, испытанных каждым участником в рамках программы МСИ, т.е. от объема выборки экспериментальных данных. С другой стороны, точность определяемых статистических показателей квалификации при МСИ (приписанного значения, стандартной неопределенности приписанного значения и т.д.), а следовательно, объективность квалификации для всех участников по данной программе в целом зависят от количества лабораторий, участвующих в программе квалификации.

Необходимо отметить, что число участников программы квалификации и объем выборки экспериментальных данных, т.е. количество ОПК, испытанных каждым участником в рамках данной программы, изначально являются величинами, независимыми друг от друга.

Для ответа на вопрос о существовании зависимости между количеством участников и необходимым объемом испытаний (количеством ОПК) для каждого участника были использованы стандартная методика (ГОСТ Р 50779.60–2017) расчета статистических показателей проверки квалификации и численный эксперимент (генерация случайных чисел с заданными параметрами и видом распределения).

Для сравнительного анализа выбраны основные статистические показатели проверки квалификации МСИ: приписанное значение x_{pt} ; стандартное отклонение для оценки квалификации σ_{pt} ; стандартная неопределенность приписанного значения $u(x_{pt})$.

Согласно ГОСТ Р 50779.60 статистические показатели проверки квалификации определяли следующим образом. Для нахождения приписанного x_{pt} по выборкам численного эксперимента строили вариационный ряд средних значений оцениваемой характеристики x_i ($i = 1, \dots, p$) в порядке неубывания. Затем для построенного вариационного ряда вычисляли начальные значения робастного среднего x и робастного среднеквадратического отклонения (СКО) s оцениваемой характеристики:

медианное значение (робастное среднее)

$$x = \text{med}(x_i);$$

робастное СКО

$$s = 1,483 \text{med}|x_i - x|.$$

Далее выполняли итерационное вычисление новых значений x и s . Для этого вычисляли константу $\delta = 1,5s$ и x_i :

$$x_i = \begin{cases} x - \delta, & \text{если } x_i < x - \delta, \\ x + \delta, & \text{если } x_i > x + \delta, \\ x_i & \text{— во всех остальных случаях.} \end{cases}$$

В результате итераций получали новые значения x и s :

$$x = \sum_{i=1}^p \frac{x_i}{p}, \quad s = 1,134 \sqrt{\sum_{i=1}^p \frac{(x_i - x)^2}{p-1}},$$

где p — количество лабораторий, участвующих в Программе МСИ, определивших экспериментальные значения оцениваемой характеристики.

Итерационное вычисление x и s прекращали при совпадении в предыдущих и последующих значениях трех знаков после запятой. Приписанное значение оцениваемой характеристики принимали равным последнему значению x , вычисленному итерационным методом: $x_{pt} = x$.

Стандартное отклонение для оценки квалификации σ_{pt} принимали равным последнему значению s , вычисленному итерационным методом: $\sigma_{pt} = s$.

Стандартную неопределенность приписанного значения определяли согласно ГОСТ Р 50779.60 по формуле

$$u(x|pt) = 1,25 \frac{\sigma_{pt}}{\sqrt{p}}.$$

Расчет и последующий статистический анализ показателей проверки квалификации проводили на основе значений, сгенерированных с помощью программного обеспечения. Генерация случайных чисел выполнялась для характеристики, имеющей нормальный закон распределения, с параметрами среднего, равного 450 МПа, и среднеквадратического отклонения, равного 5 МПа.

Выбранные в качестве примера параметры нормального распределения соответствовали среднему уровню значений временного сопротивления при растяжении стандартных образцов из листов алюминиевого сплава Д16АТ.

Численный эксперимент (генерация случайных значений) проводили для выбранных случаев числа участников и количества ОПК независимо друг от друга отдельными выборками соответствующего объема по аналогии с тем, как это происходит при формировании участниками МСИ выборок реальных экспериментальных данных.

В ходе анализа было рассмотрено несколько случаев, при которых в одной программе квалификации принимали участие 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15 и 20 условных лабораторий. Для каждого из указанных случаев было принято, что каждый участник МСИ (лаборатория) испытывает от 5 до 10 ОПК.

Принято, что одно сгенерированное значение соответствует одному значению временного сопротивления, полученному при испытании одного ОПК. Соответственно, всего рассмотрено 48 вариантов реализации программы МСИ для различных комбинаций числа участников и количества ОПК. Количество сгенерированных значений в зависимости от варианта реализации программы МСИ представлено в табл. 1.

Если бы такие испытания проводились в реальности, то участниками МСИ было бы выпущено 480 протоколов, включающих результаты

испытаний 3600 ОПК (при условии, что каждый участник программы МСИ по результатам испытаний заданного количества ОПК выпускает один протокол).

Согласно приведенной выше методике для каждого выбранного статистического показателя квалификации (x_{pt} , σ_{pt} и $u(x|pt)$) в соответствии с табл. 1 расчеты проводили для 48 вариантов реализации программы МСИ.

Для получения статистически обоснованных выводов при оценке показателей проверки квалификации в результате моделирования для каждого рассматриваемого варианта реализации программы МСИ были сгенерированы данные для 480 случаев, т.е. по 10 значений (расчетов) для каждого показателя оценки квалификации 48 вариантов реализации программы МСИ (см. табл. 1).

Таким образом, суммарно сгенерированы данные для 4800 условных протоколов МСИ, включающих в общей сложности 36 000 значений для ОПК.

Обсуждение результатов

В результате расчетов для каждого выбранного статистического показателя программы квалификации МСИ на основе сгенерированных данных были определены 48 средних значений (по числу рассматриваемых реализаций программ МСИ в зависимости от количества участников и ОПК).

Соответственно, средние значения каждого показателя квалификации определяли по 10 значениям для каждой комбинации числа участников и количества ОПК. Таким образом, среднее значение каждого статистического показателя было определено на выборках объемом от 250 до 2000 сгенерированных (экспериментальных) значений в зависимости от числа участников и количества ОПК.

В табл. 2, а также на рис. 1 и 2 приведены полученные средние значения статистического показателя x_{pt} для стандартных образцов из листов алюминиевого сплава Д16АТ в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК.

Таблица 1. Количество сгенерированных значений (испытаний)

Table 1. Number of the generated values (tests)

Число участников в одном раунде МСИ, шт.	Количество ОПК, испытанных каждым участником, шт.					
	5	6	7	8	9	10
5	25	30	35	40	45	50
6	30	36	42	48	54	60
7	35	42	49	56	63	70
8	40	48	56	64	72	80
9	45	54	63	72	81	90
10	50	60	70	80	90	100
15	75	90	105	120	135	150
20	100	120	140	160	180	200

Таблица 2. Приписанные значения x_{pt} (МПа) для стандартных образцов в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК

Table 2. Assigned x_{pt} (MPa) values for standard samples as a function of the number of participants of ICT programs and the number of PTS

Число участников программы МСИ	Количество ОПК					
	5	6	7	8	9	10
5	449,9	449,7	450,2	449,9	450,0	449,7
6	449,6	450,1	450,1	450,1	449,8	450,1
7	450,2	449,4	450,4	449,9	449,9	449,9
8	450,1	449,7	450,6	449,9	449,9	449,9
9	449,9	449,8	449,9	450,0	450,1	449,8
10	449,9	450,3	449,8	450,1	450,1	449,8
15	450,1	450,0	450,0	449,9	450,0	449,7
20	449,8	449,8	450,1	450,0	450,0	449,9

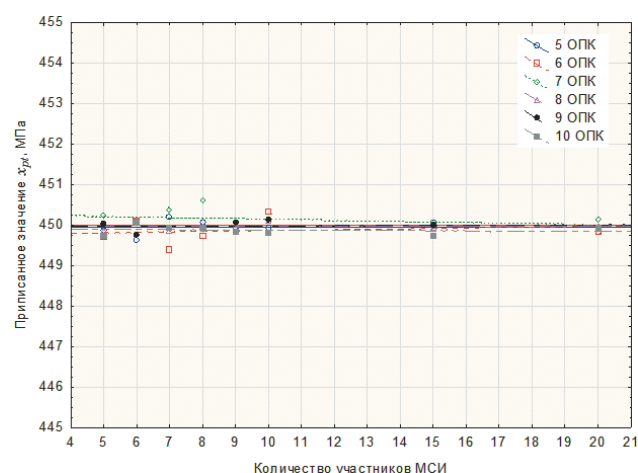


Рис. 1. Приписанное значение x_{pt} стандартных образцов в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК

Fig. 1. Assigned x_{pt} values for standard samples depending on the number of participants of ICT programs and the number of PTS

Видно (см. рис. 1 и 2), что величина приписанного значения x_{pt} в выбранных (наиболее востребованных для механических испытаний образцов конструкционных материалов) диапазонах количества участников и ОПК не зависит ни от количества испытанных ОПК, ни от числа участников МСИ. Несмотря на то, что при числе участников программы квалификации ≤ 10 (см. рис. 1) независимо от количества испытанных ОПК наблюдается небольшой разброс x_{pt} , его максимальное отклонение от заданного уровня (450 МПа) составило всего 0,13 %, что находится в пределах погрешности (округлений) для данного уровня значений и не может привести к существенным ошибкам при проверке квалификации при МСИ.

В табл. 3, 4, а также на рис. 3 – 6 приведены результаты расчета для двух других статистиче-

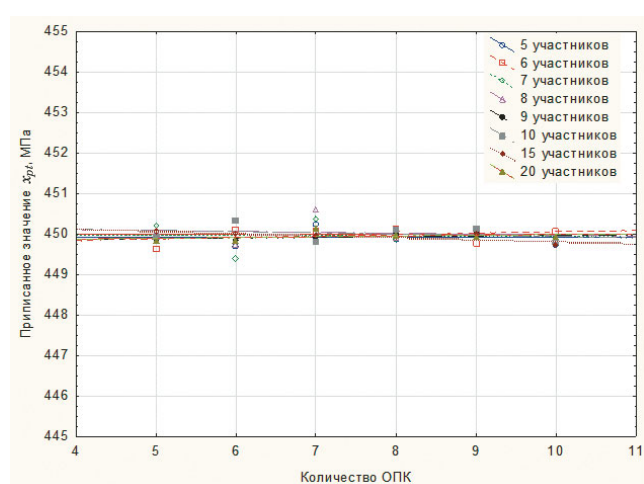


Рис. 2. Приписанное значение x_{pt} для стандартных образцов в зависимости от количества ОПК, испытанных каждым участником программы МСИ

Fig. 2. The assigned x_{pt} value for standard samples depending on the number of PTS tested by each participant of the ICT program

ских показателей программы квалификации — стандартного отклонения σ_{pt} для оценки квалификации и стандартной неопределенности приписанного значения $u(x|pt)$.

Из рис. 3 видно, что при числе участников до 10 независимо от количества ОПК (от 5 до 10) разброс значений стандартного отклонения σ_{pt} для оценки квалификации имеет случайный характер. При этом также независимо от количества ОПК увеличение числа участников приводит к незначительному повышению данного показателя.

Рис. 4 свидетельствует, что независимо от числа участников стандартное отклонение для оценки квалификации уменьшается при увеличении количества ОПК. В случае изменения числа участников программы МСИ и увеличения

Таблица 3. Стандартное отклонение σ_{pt} для оценки квалификации стандартных образцов в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК

Table 3. Standard deviation σ_{pt} for assessing the proficiency of standard samples depending on the number of participants of ICT programs and the number of PTS

Число участников программы МСИ	Количество ОПК					
	5	6	7	8	9	10
5	1,98	1,72	1,90	1,35	1,73	1,44
6	2,22	1,54	1,46	2,01	1,56	1,50
7	2,43	2,26	1,75	1,74	1,57	1,19
8	1,96	1,91	1,81	1,62	1,88	1,65
9	1,77	2,15	1,87	1,59	1,49	1,69
10	1,85	2,05	1,81	1,34	1,67	1,46
15	1,89	1,89	2,06	1,65	1,62	1,42
20	2,26	1,87	1,89	1,79	1,82	1,55

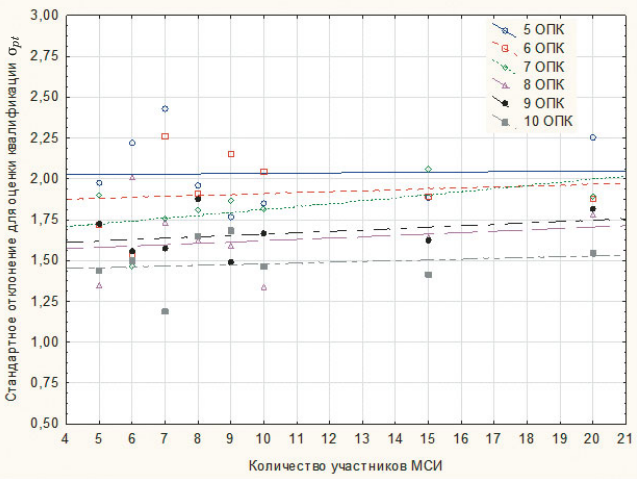


Рис. 3. Стандартное отклонение σ_{pt} для оценки квалификации стандартных образцов в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК

Fig. 3. Standard deviation σ_{pt} for assessing the proficiency of standard samples depending on the number of participants of ICT programs and the number of PTS

количества ОПК разбросы стандартного отклонения для оценки квалификации (σ_{pt}) незначительны и не превосходят величину СКО временного сопротивления при растяжении (для выбранной модели генерации экспериментальных значений величина СКО принята равной 5 МПа).

В отличие от приписанного значения и стандартного отклонения для оценки квалификации, стандартная неопределенность приписанного значения $u(x|pt)$ зависит от числа участников и количества ОПК, испытанных каждым участником программы МСИ (см. табл. 4).

Из рис. 5 и 6 следует, что стандартная неопределенность приписанного значения образцов уменьшается при увеличении числа участников программ МСИ и количества ОПК.

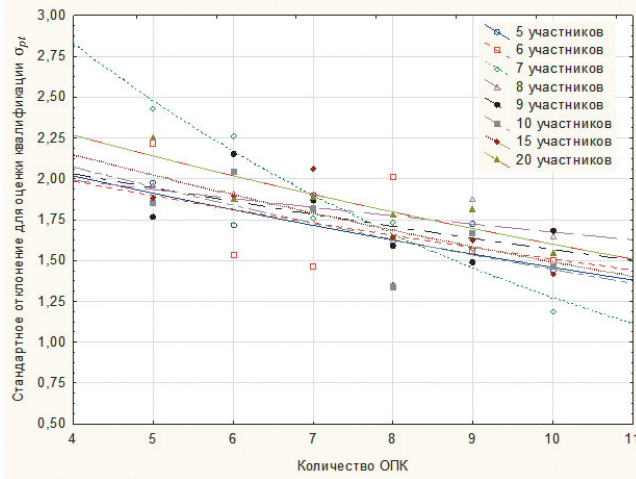


Рис. 4. Стандартное отклонение σ_{pt} для оценки квалификации стандартных образцов в зависимости от количества ОПК и числа участников программ МСИ

Fig. 4. Standard deviation σ_{pt} for assessing the proficiency of standard samples depending on the number of PTS and the number of participants of ICT programs

Заключение

Проведенные расчеты и полученные зависимости позволяют ответить на вопрос о существовании зависимости между числом участников программы квалификации и количеством ОПК, а также статистическими показателями квалификации при межлабораторных сличительных испытаниях.

Величина приписанного значения x_{pt} , определяемая в соответствии с робастным методом по ГОСТ 50779.60 (алгоритм А) в выбранных диапазонах числа участников и количества ОПК (наиболее востребованных для механических испытаний образцов конструкционных материалов), не зависит ни от количества испытанных ОПК, ни от числа участников МСИ. Различное количество ОПК (от 5 до 10) и число участников

Таблица 4. Стандартная неопределенность приписанного значения $u(x|pt)$ стандартных образцов в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК

Table 4. Standard uncertainty of the assigned value $u(x|pt)$ of standard samples depending on the number of participants of ICT programs and the number of PTS

Число участников программы МСИ	Количество ОПК					
	5	6	7	8	9	10
5	1,11	0,96	1,06	0,75	0,97	0,81
6	1,13	0,78	0,75	1,03	0,80	0,77
7	1,15	1,07	0,83	0,82	0,74	0,56
8	0,86	0,85	0,80	0,72	0,83	0,73
9	0,74	0,90	0,78	0,66	0,62	0,70
10	0,73	0,81	0,72	0,53	0,66	0,58
15	0,61	0,61	0,66	0,53	0,52	0,46
20	0,63	0,52	0,53	0,50	0,51	0,43

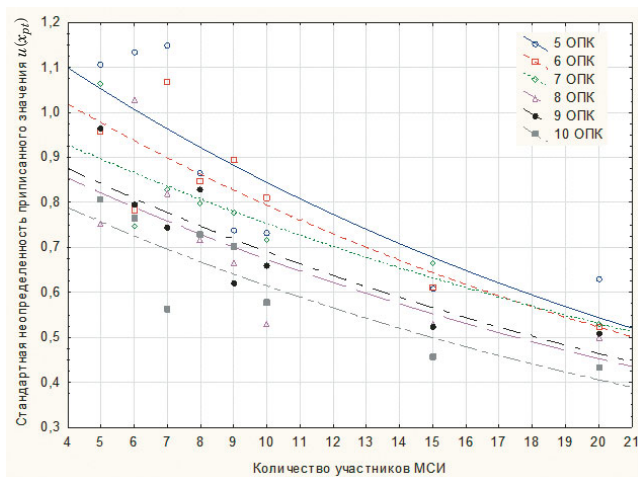


Рис. 5. Стандартная неопределенность приписанного значения $u(x|pt)$ стандартных образцов в зависимости от числа участников программ МСИ и количества ОПК

Fig. 5. Standard uncertainty of the assigned value $u(x|pt)$ of standard samples depending on the number of participants of ICT programs and the number of PTS

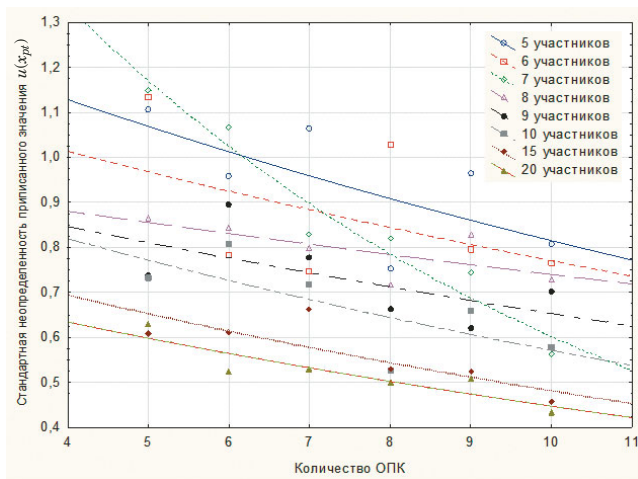


Рис. 6. Стандартная неопределенность приписанного значения $u(x|pt)$ стандартных образцов в зависимости от количества ОПК и числа участников программ МСИ

Fig. 6. Standard uncertainty of the assigned value $u(x|pt)$ of standard samples depending on the number of PTS and the number of participants of ICT programs

программы МСИ (от 5 до 20) не могут привести к существенным ошибкам оценок при проверке квалификации.

Стандартное отклонение σ_{pt} для оценки квалификации имеет случайный характер при небольшом числе участников. При этом независимо от количества ОПК увеличение числа участников (от 5 до 20) приводит к незначительному повышению данного показателя. Увеличение же количества ОПК независимо от числа участников приводит к незначительному снижению стандартного отклонения для оценки квалификации.

Как и приписанное значение, число участников программы МСИ (от 5 до 20) и количество ОПК (от 5 до 10) не оказывают существенного влияния на величину данного статистического показателя и на итоговую оценку квалификации.

Стандартная неопределенность приписанного значения для временного сопротивления стандартных образцов при механических испытаниях зависит от числа участников программы МСИ и количества ОПК, испытанных каждым участником, снижаясь при их увеличении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Подживотов Н. Ю., Лупенко А. Н. О необходимости создания единого информационно-аналитического центра авиационных материалов РФ / Проблемы машиностроения и автоматизации. 2019. № 3. С. 28 – 34.
2. Подживотов Н. Ю. Особенности оценки результатов экспериментальных данных при межлабораторных сравнительных испытаниях на малоцикловую усталость / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 8. С. 47 – 58. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-8-47-58
3. Каблов Е. Н., Гриневич А. В., Ерасов В. С. Характеристики прочности металлических авиационных материалов и их расчетные значения / 75 лет. Авиационные материалы. — М.: ВИАМ, 2007. С. 370 – 379.
4. Махутов Н. А., Гаденин М. М. Унификация методов расчетов и испытаний на прочность, ресурс и трещиностойкость / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 10. С. 47 – 54. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-10-47-54
5. Колпакова Е. К., Хузагаляева Р. К., Степановских В. В. Межлабораторные сравнительные испытания металлургических материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1-П. С. 23 – 27. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(П)-23-27
6. Чепкова И. Ф., Крейнин С. В., Пономарева О. И. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания как доказательная база компетентности лабораторий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 2. С. 70 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-70-72
7. Коновалов В. В., Дубинский С. В., Макаров А. Д., Доценко А. М. Исследование корреляционных зависимостей между механическими свойствами авиационных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2(51). С. 40 – 46. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-40-46
8. Митраков О. В., Яковлев Н. О., Якушева Н. А., Гриневич А. В. Особенности разрушения стали 20ХГСН2МФА-ВД при испытании на вязкость разрушения / Авиационные материалы и технологии, 2019. № 1. С. 49 – 56. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-49-56
9. Димитриенко Ю. И., Губарева Е. А., Сборщиков С. В. и др. Численное моделирование и экспериментальное исследование деформирования упругопластических пластин при смятии / Математическое моделирование и численные методы. 2015. № 1(5). С. 67 – 82.
10. Орешко Е. И., Ерасов В. С., Ястребов А. С. Прогнозирование прочностных и деформационных характеристик материалов при испытаниях на растяжение и ползучесть / Материаловедение. 2019. № 2. С. 3 – 8.
11. Гриневич А. В., Лаптев А. Б., Скрипачев С. Ю., Нужный Г. А. Матрица прочностных характеристик для оценки предельных состояний конструктивных металлических материалов / Авиационные материалы и технологии, 2018. № 2. С. 67 – 74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74
12. Гриневич Д. В., Яковлев Н. О., Славин А. В. Критерии разрушения полимерных композиционных материалов (обзор) / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019.

- № 7. Ст. 11. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111
13. **Махсидов В. В., Яковлев Н. О., Ильичев А. В. и др.** Определение деформации материала конструкции из ПКМ с помощью интегрированных оптоволоконных сенсоров / Механика композиционных материалов и конструкций. 2016. Т. 22. № 3. С. 402 – 413.
 14. **Подживотов Н. Ю.** Экспресс-метод сравнительной оценки уровней свойств материалов / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. № 10(82). Ст. 11. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-111-124
 15. **Подживотов Н. Ю.** Об оптимизации подхода к обоснованию минимального объема испытаний авиационных конструкционных материалов / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 1. С. 28 – 35.
- ## REFERENCES
1. **Kablov E. N., Podzhivotov N. Yu., Lutsenko A. N.** About need for creation of uniform information and analysis center of aviation materials of the Russian Federation / Probl. Mashinostr. Avtomat. 2019. N 3. P 28 – 34 [in Russian].
 2. **Podzhivotov N. Yu.** The features of the evaluation of the results of experimental data in interlaboratory comparison tests for low-cycle fatigue / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2022. Vol. 88. N 8. P. 47 – 58 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-8-47-58
 3. **Kablov E. N., Grinevich A. V., Erasov V. S.** Characteristics of durability of metal aviation materials and their calculated values / 75 years. Aviation materials. — Moscow: VIAM, 2007. P. 370 – 379 [in Russian].
 4. **Makhutov N. A., Gadenin M. M.** Unification of the calculation methods and tests for strength, life time and crack resistance / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2019. 85. N 10. P. 47 – 54 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-10-47-54
 5. **Kolpakova E. K., Khuzagaleeva R. K., Stepanovskikh V. V.** Interlaboratory comparative tests of metallurgical materials / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1-II. P. 23 – 27 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-23-27
 6. **Chepkova I. F., Kreynin S. V., Ponomareva O. I.** Interlaboratory comparisons as evidence base for the competence of laboratories / Industr. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 2. P. 70 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-70-72
 7. **Konovall V. V., Dubinsky S. V., Makarov A. D., Dotsenko A. M.** Research of correlation dependencies between mechanical properties of aviation materials / Aviat. Mater. Tekhnol. 2018. N 2(51). P. 40 – 46 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-40-46
 8. **Mitrakov O. V., Yakovlev N. O., Yakushev N. A., Grinevich A. V.** Features of destruction of steel 20KhGSN2MFA-VD at test for viscosity of destruction / Aviat. Mater. Tekhnol. 2019. N 1. P. 49 – 56 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-49-56
 9. **Dimitriyenko Yu. I., Gubarev E. A., Sborshikov S. V., et al.** Numerical modeling and pilot study of deformation of the elasto-plastic plates at a crushing / Matem. Model. Chisl. Met. 2015. N 1(5). P. 67 – 82 [in Russian].
 10. **Oreshko E. I., Erasov V. S., Yastrebov A. S.** Forecasting of strength and deformation characteristics of materials at tension tests and creep / Materialovedenie. 2019. N 2. P. 3 – 8 [in Russian].
 11. **Grinevich A. V., Laptev A. B., Skripachev S. Yu., Nuzhny G. A.** Matrix of strength characteristics for assessment of limiting conditions of constructional metal materials / Aviat. Mater. Tekhnol. 2018. N 2. P. 67 – 74 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74
 12. **Grinevich D. V., Yakovlev N. O., Slavin A. V.** Criteria of destruction of polymeric composite materials (overview) / Trudy VIAM: Elektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2019. N 7. P. 11 [in Russian]. <http://www.viam-works.ru> (accessed 25.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111
 13. **Makhsidov V. V., Yakovlev N. O., Ilyichev A. V., et al.** Definition of deformation of a material of a design from PKM by means of the integrated fiber-optical sensors / Mekh. Komp. Mater. Konstr. 2016. Vol. 22. N 3. P. 402 – 413 [in Russian].
 14. **Podzhivotov N. Yu.** Express method of a comparative assessment of levels of properties of materials / Trudy VIAM: Nauch.-Tekhn. Zh. 2019. N 10(82). P. 11 [in Russian]. <http://www.viam-works.ru> (accessed 07.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-111-124
 15. **Podzhivotov N. Yu.** About approach optimization to justification of the minimum volume of tests of aviation constructional materials / Vse Mater. Éntsikloped. Sprav. 2021. N 1. P. 28 – 35 [in Russian].

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-82-90>

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ФРИКЦИОННОЙ НАПЛАВКИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ОРГАНИЗОВАННЫХ СТАЛЕАЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© Владислав Дмитриевич Захарченко¹, Роман Сергеевич Михеев^{1*},
Игорь Евгеньевич Калашников^{1,2}

¹ Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; *e-mail: mikheev.roman@mail.ru

² Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр-т, д. 49; e-mail: kalash2605@mail.ru

*Статья поступила 16 февраля 2023 г. Поступила после доработки 30 марта 2023 г.
Принята к публикации 28 апреля 2023 г.*

Разработана математическая модель для исследования температурно-временных условий процесса фрикционной наплавки при изготовлении функционально-организованных сталеалюминиевых композиций и проведена ее валидация. В качестве материала расходного стержня при фрикционной наплавке применяли прутки из чистого алюминия марки ER1100. Подложка в форме прямоугольной пластины была изготовлена из качественной стали 20. Геометрическую модель объекта при моделировании процесса фрикционной наплавки в программном комплексе ANSYS 2021R2 задавали в виде стержня и подложки. Исходными данными для проведения расчетов температурно-временных условий процесса фрикционной наплавки в ПК ANSYS являлись: геометрические параметры объекта моделирования; характеристики тепловых нагрузок источника нагрева, зависящие от технологических параметров режима наплавки (скорость осевого вращения стержня, осевое давление, граничные условия объекта моделирования для температурной задачи); вспомогательные параметры, определяющие порядок выполнения расчетов. В качестве параметра тепловых нагрузок источника рассматривали тепловую мощность, возникающую в месте физического контакта вращающегося расходного стержня и подложки. Расчет распространения тепла для процесса фрикционной наплавки проводили по схеме с нормально-крутовым источником, расположенным на поверхности подложки. Выбранная расчетная схема отражает основную особенность процесса фрикционной наплавки — введение тепла вследствие трения между вращающимся расходным стержнем и подложкой. Показано, что за счет учета граничных условий и геометрических особенностей 3D-модели разработанная математическая модель характеризуется удовлетворительной сходимостью и позволяет с неопределенностью не более 5 % определять температуру нагрева стальной подложки при формировании методом наплавки на ее поверхности функциональных алюминиевых покрытий, а также композиционных материалов на их основе.

Ключевые слова: сталеалюминиевые композиции; фрикционная наплавка; математическая модель; температурно-временные условия; тепловая мощность.

MATHEMATICAL METHODS IN STUDYING TEMPERATURE-TIME CONDITIONS OF THE FRICTION SURFACING IN THE MANUFACTURE OF FUNCTIONALLY ORGANIZED STEEL-ALUMINUM COMPOSITIONS

© Vladislav D. Zaharchenko¹, Roman S. Mikheev^{1*}, Igor E. Kalashnikov^{1,2}

¹ Moscow State Technical University, 5, 2-ya Baumanskaya, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: mikheev.roman@mail.ru

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 49, Leninskii prospekt, Moscow, 119334, Russia; e-mail: kalash2605@mail.ru

Received February 16, 2023. Revised March 30, 2023. Accepted April 28, 2023.

A mathematical model for studying temperature and time conditions of the process of friction surfacing in the manufacture of functionally organized steel-aluminum compositions has been developed and validated. Bars made of pure aluminum grade ER1100 were used as the consumable rod material during friction surfacing. The substrate in the form of a rectangular plate was made of high-quality steel 20. The geometric model of the object when modeling the process of friction surfacing in the ANSYS 2021R2 software package was specified in the form of a rod and a substrate. The initial data for calculating temperature-time conditions of the friction surfacing process are: geometric parameters of the simulation object; characteristics of thermal loads of the heating source which depend on the technological parameters of the surfacing mode (the speed of axial rotation of the rod, axial pressure, boundary conditions of the simulation object for the temperature problem), and auxiliary parameters that determine the order of calculations. The thermal power arising at the point of physical contact between the rotating consumable rod and the substrate was considered a parameter of the source thermal load. The calculation of heat propagation for the friction surfacing process was carried out according to a scheme with a normally circular source located on the substrate surface. The calculation scheme directly reflects the main feature of the friction surfacing process: the introduction of heat due to friction between the rotating consumable rod and the substrate. It is shown that taking into account the boundary conditions and geometric features of the 3D model provide a satisfactory convergence of developed mathematical model and ensure the uncertainty of no more than 5 % in determining the heating temperature of the substrate when forming functional aluminum coatings, as well as composite materials on their base when surfacing them on the surface of steel substrates.

Keywords: steel-aluminum compositions; friction surfacing process; mathematical model; temperature-time conditions; thermal power.

Введение

Среди многочисленных процессов создания функционально-организованных композиций за счет нанесения функциональных покрытий особый интерес представляет фрикционная наплавка (рис. 1). Данный технологический процесс разработан относительно недавно и несмотря на продолжающиеся до настоящего времени экспериментальные исследования, проводимые преимущественно в лабораторных условиях, зарекомендовал себя как весьма перспективный способ формирования покрытий. Особое значение процесс фрикционной наплавки имеет для изготовления сталеалюминевых композиций [1 – 3]. При этом на подложку из стали наносят функциональные покрытия из алюминиевых сплавов, а также дисперсно-наполненных композиционных материалов на их основе [4 – 6]. Благодаря сочетанию высоких значений удельной прочности и коррозионной стойкости, а также сниженной массе изделия и повышенным триботехническим характеристикам такие композиции находят широкое применение в разных отраслях промышленности [7 – 9].

Эффективность нанесения покрытий на рабочую поверхность изделий, а также качество подобных покрытий зависят от выбора значений технологических параметров процесса фрикционной наплавки. С важнейшими из них, такими как частота вращения расходуемого стержня, осевое усилие на него и скорость наплавки, связаны температурно-временные условия процесса [10, 11]. Температурно-временное состояние элементов, взаимодействующих друг с другом при фрикционной наплавке, в значительной мере

обуславливает характер, направление и кинетику физико-химических и металлургических процессов, а также величину и характер возникающих в изделиях деформаций и напряжений [11 – 14]. Таким образом, без учета температурно-временных условий в области образования соединения нельзя выбрать значения технологических параметров процесса фрикционной наплавки, а также достоверно объяснить большинство явлений, наблюдаемых при подобном спосо-

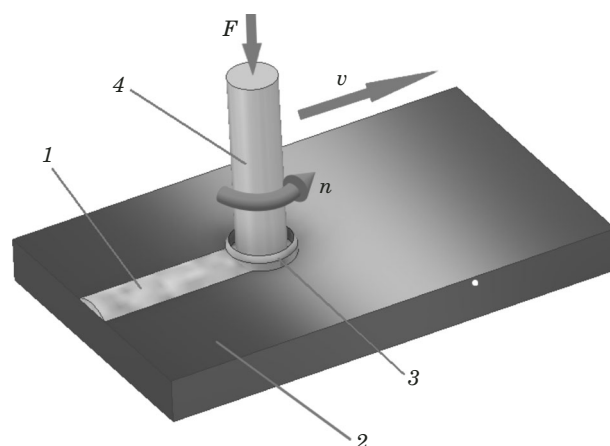


Рис. 1. Схема процесса фрикционной наплавки алюминия на сталь: 1 — наплавленный слой; 2 — подложка; 3 — вязкопластичный граничный слой; 4 — расходуемый стержень из наплавляемого материала; v — скорость наплавки; F — осевое усилие; n — частота вращения расходуемого стержня

Fig. 1. Diagram of the frictional surfacing process of aluminum on steel: 1 — deposited layer; 2 — substrate; 3 — viscoplastic boundary layer; 4 — consumable rod of deposited material; v — surfacing rate; F — axial force; n — rotation frequency of the consumable rod

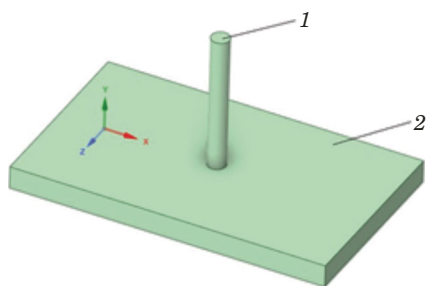


Рис. 2. Геометрическая модель объекта при моделировании процесса фрикционной наплавки: 1 — расходный стержень; 2 — подложка

Fig. 2. Geometric model of the object in modeling of the friction surfacing: 1 — consumable rod; 2 — substrate

бе формирования функциональных покрытий. Определение таких параметров экспериментальным путем обычно занимает длительное время и требует существенных финансовых затрат. Поэтому для решения этой важной задачи в работе предложено применение математических методов исследования температурно-временных условий процесса фрикционной наплавки. Работа не с самим объектом (явлением, процессом), а с его моделью дает возможность определять его свойства и характер поведения в разных условиях. В то же время численные эксперименты с моделями объектов позволяют, опираясь на современные вычислительные методы и технические инструменты, подробно изучать объекты (явления, процессы), недоступные сугубо теоретическим подходам [15, 16]. Цель исследования — разработка математической модели процесса фрикционной наплавки, позволяющей определять температуру нагрева в области соединения при изготовлении сталеалюминевых соединений, а также ее валидация экспериментальными методами.

Данные для математического моделирования процесса фрикционной наплавки

В качестве материала расходного стержня при фрикционной наплавке применяли прутки из чистого алюминия марки ER1100 (0,05 % Mn, 0,2 % Fe, 0,05 % Cu, 0,1 % Si, 0,1 % Zn, Al — остальное по ГОСТ 4784), длиной 30 и диаметром 4 мм. Подложку в форме пластины размером 70 × 42 × 5 мм изготавливали из качественной стали 20 (0,2 % C, 0,25 % Cu, 0,35 % Mn, 0,17 % Si, 0,25 % Ni, 0,04 % S, 0,04 % P, 0,25 % Cr, 0,08 % As, Fe — остальное по ГОСТ 1050). Моделирование температурно-временных условий проводили в программном комплексе ANSYS 2021R2 (далее — ПК ANSYS) методом конечных элементов. Выбор данного метода обусловлен его доступностью и широким практическим применением в качестве эффективного средства решения задач при сварке и наплавке [17 – 19].

Исходные данные для проведения расчетов температурно-временных условий процесса фрикционной наплавки в ПК ANSYS следующие:

геометрические параметры объекта моделирования;

характеристики тепловых нагрузок источника нагрева, зависящие от технологических параметров режима наплавки: скорость осевого вращения стержня (2000 об/мин), осевое давление (10, 20 и 30 МПа);

граничные условия объекта моделирования для температурной задачи, а также вспомогательные параметры, определяющие порядок выполнения расчетов.

Геометрическую модель объекта при моделировании процесса фрикционной наплавки задавали в виде двух тел, а именно — расходного стержня и подложки (рис. 2). Их объединяли друг с другом в объект моделирования с помощью способа «сборка» в ПК ANSYS, предварительно создав геометрические трехмерные модели. Отметим, что при моделировании зависимость температуры от теплофизических свойств исследуемых образцов не учитывали.

Параметры тепловых нагрузок источника нагрева следующие: частота вращения и осевое давление на расходный стержень; тепловая мощность, возникающая при трении расходного стержня и подложки.

Температуры в контрольных точках образцов для валидации математической модели регистрировали контактным методом с применением термопар хромель-алюмель (тип К) диаметром 0,3 мм. Термопары на образцах устанавливали и закрепляли конденсаторной сваркой с энергией разряда 50 Дж. Это обеспечивало физический контакт термопары с поверхностью образца и, соответственно, необходимые условия теплопередачи. Выходным сигналом термопар являлась термоЭДС, для измерения которой применяли устройства аналогового ввода-вывода, передающие данные на персональный компьютер через преобразователь интерфейсов. Данные сохраняли в виде массива чисел и обрабатывали программным комплексом Microsoft Excel. В качестве устройств аналогового ввода-вывода применяли 32-канальный регистратор параметров сварки производства ЗАО «Лаборатория электроники» с периодом опроса одного канала 0,1 с, что было достаточным для достоверного определения максимальных температур нагрева образцов в контрольных точках в условиях фрикционной наплавки.

Для тарировки на регистратор подавали фиксированное напряжение, значение которого измеряли потенциометром. Дальнейшее сравнение температур, определенных регистратором и указанных в градуированных таблицах ГОСТ Р

8.585, показало, что отклонение показаний прибора не превышало $\pm 2^\circ\text{C}$ для измеряемых температур в пределах до 473 К.

Математическая модель процесса фрикционной наплавки

Объект моделирования представлял собой массивное тело, состоящее из изотропных материалов, на поверхности которого действует движущийся источник нагрева (q_2) и происходит теплообмен (q_h) с окружающей средой (рис. 3).

Распространение тепла происходит согласно уравнению теплопроводности [20]

$$\begin{aligned} c\rho \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_x \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(\lambda_y \frac{dT}{dy} \right) + \\ + \frac{d}{dz} \left(\lambda_z \frac{dT}{dz} \right) + q_3(x, y, z, t), \end{aligned} \quad (1)$$

где $\lambda_x(x, y, z, T)$, $\lambda_y(x, y, z, T)$, $\lambda_z(x, y, z, T)$ — функции, описывающие распределение теплопроводности материала по направлениям осей декартовой системы координат; $c\rho = c\rho(x, y, z, T)$ — функция, описывающая распределение объемной теплоемкости материала; $q_3(x, y, z, t)$ — функция, описывающая распределение удельной мощности объемных источников (стоков) теплоты.

Решение полученного дифференциального уравнения теплопроводности возможно только в случае задания начальных и граничных условий, описывающих соответственно распределение температур в начальный момент времени и взаимодействие массивного тела с окружающей средой на его границах (см. рис. 3).

В соответствии с граничным условием второго рода кривая температуры на границе между источником нагрева и массивным телом может иметь любую ординату при обязательно заданном градиенте.

Взаимодействие между массивным телом и окружающей средой характеризуется граничным условием третьего рода:

$$q_h = H(T - T_{cp}), \quad (2)$$

где q_h , Вт/см² — тепловой поток, вызванный теплоотдачей с поверхности; H , Вт/(см² · К) — коэффициент теплоотвода с поверхности; T , К — температура поверхности тела; T_{cp} , К — температура окружающей среды, значение которой составляло 293 К.

Расчет распространения тепла в процессе фрикционной наплавки целесообразно проводить по схеме с нормально-круговым источником теплоты, расположенным на поверхности плоского слоя. Выбранная расчетная схема отражает все основные особенности процесса фрикцион-

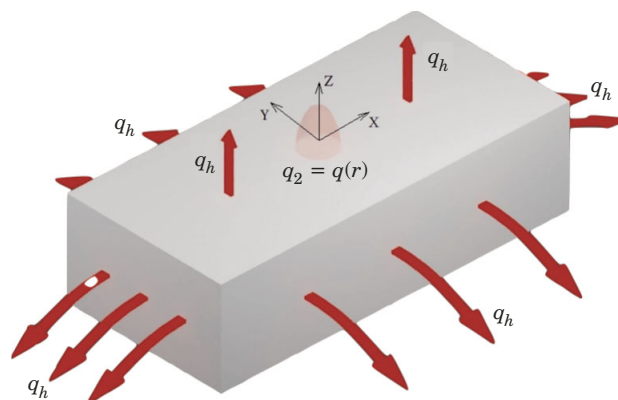


Рис. 3. Схема взаимодействия объекта моделирования с окружающей средой

Fig. 3. The scheme of interaction between the modeling object and the environment

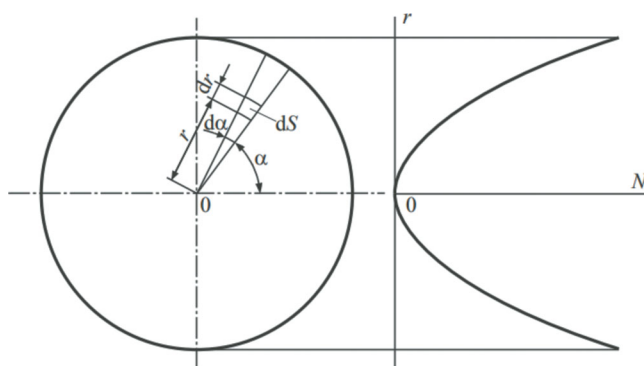


Рис. 4. Распределение мощности тепловыделения (N) по радиусу пятна нагрева (r) с учетом постоянства значений осевого давления (P) и коэффициента трения (f)

Fig. 4. Heat power distribution (N) along the radius of the heating spot (r) at the constant values of the pressure (P) and friction coefficient (f)

ной наплавки, включающие возникновение тепла на границе расходоемого стержня и подложки вследствие трения между ними, влияние осевого давления, приложенного к расходоемому стержню, на количество теплоты, вырабатываемое в процессе трения [16].

Применительно к представленной на рис. 1 схеме процесса фрикционной наплавки аналитическое выражение распределения удельной мощности источника теплоты может быть получено путем рассмотрения процесса тепловыделения на элементарной площадке dS (рис. 4). На подобной бесконечно малой площадке действует элементарная сила трения

$$dF = PfdS = Pfrdrd\alpha, \quad (3)$$

где P — осевое давление; f — коэффициент трения; r — расстояние от оси вращения инструмента до рассматриваемой точки.

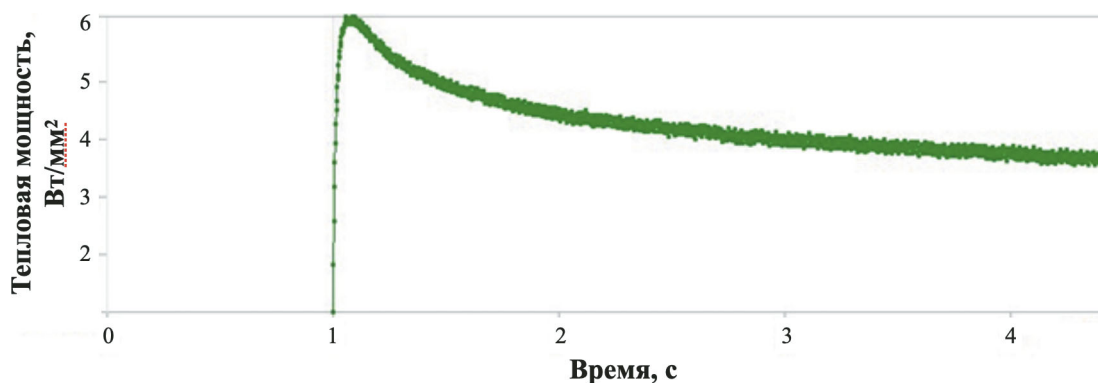


Рис. 5. Характерный вид изменения тепловой мощности в области под вращающимся стержнем при осевом давлении 20 МПа

Fig. 5. A characteristic type of change in the thermal power in the area under the rotating rod at an axial pressure of 20 MPa

Значение момента этой силы (dM) относительно оси вращения, проходящей через нулевую точку, может быть определено по формуле

$$dM = r dF = P f r^2 dr d\alpha. \quad (4)$$

Тепловая мощность в рассматриваемом элементарном элементе составит

$$dN = dM \omega = \omega P f r^2 dr d\alpha, \quad (5)$$

где ω — скорость вращения расходуемого стержня.

При постоянстве значений осевого давления (P) и коэффициента трения (f) распределение мощности тепловыделения по радиусу пятна нагрева имеет вид квадратичной параболы (см. рис. 4). При таких допущениях путем интегрирования выражения (5) определим полную мощность источника теплоты:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{2\pi} \int_0^R \omega P f r^2 dr d\alpha = \int_0^{2\pi} \omega P f \frac{r^3}{3} r_0^R d\alpha = \\ &= \int_0^{2\pi} \omega P f \frac{R^3}{3} d\alpha = 2\pi \omega P f \frac{R^3}{3}, \end{aligned} \quad (6)$$

где R — радиус расходуемого стержня. Исходя из выражения (6), получаем следующую зависимость:

$$\omega P f = \frac{3N}{2\pi R^3}. \quad (7)$$

Теперь из выражения (5) с применением зависимости (7) найдем удельную мощность тепловыделения в каждой точке расходуемого стержня при фрикционной наплавке:

$$\frac{dN}{dS} = \omega P f r = \frac{3N}{2\pi R^3} r. \quad (8)$$

Полная мощность источника теплоты (N) относится к входным параметрам разрабатываемой математической модели. Расчет значений удельной мощности тепловыделения по математическим выражениям (3) – (8) необходим для определения закономерности ее распределения по площади физического контакта.

Разработанная математическая модель учитывает физический контакт по всей поверхности расходуемого стержня, поскольку в процессе наплавки пластифицированный металл выдавливается из зоны контакта, тем самым обеспечивая физическое взаимодействие. С повышением температуры нагрева пластичность материала расходуемого стержня закономерно увеличивается и при постоянном значении осевого давления между ним и подложкой обеспечивается надежный физический контакт. Поэтому для характеристики области под расходуемым стержнем введена зависимость от температуры нагрева переменная — теплопередача контакта. Таким образом, решается нестационарная задача, разделенная по времени на три этапа: вращение расходуемого стержня и приработка; непосредственно наплавка; отделение части расходуемого стержня от подложки и охлаждение наплавленного слоя. Теплоотвод в подложку учитывается при расчете полной мощности источника теплоты. Для учета ограниченности размеров расходуемого стержня при математическом описании свободных от физического контакта его поверхностей, а также поверхности подложки были применены граничные условия третьего рода, характеризующие теплоотдачу в окружающую среду. Начальные условия устанавливали температуру расходуемого стержня и подложки, равную 293 К.

Значения тепловой мощности (q_2) в области под расходуемым стержнем при разном осевом давлении определяли в модуле Coupled Field Transient ПК ANSYS (рис. 5). Максимальные

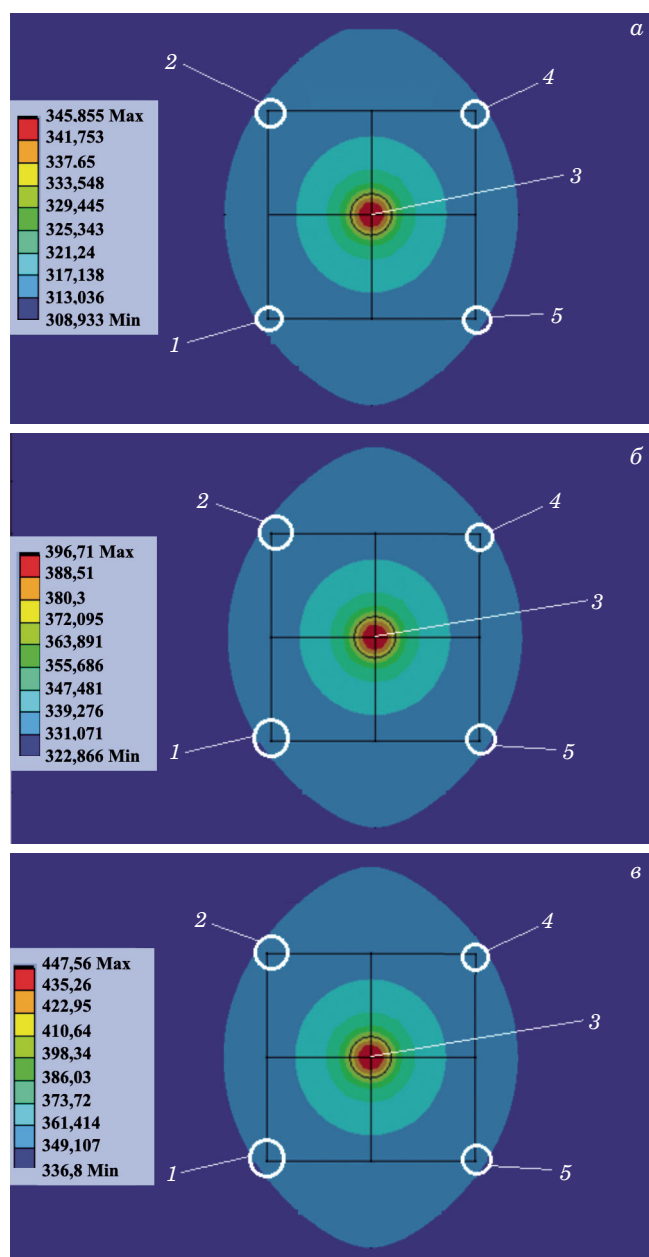


Рис. 6. Температурное поле, характерное для процесса фрикционной наплавки, при осевом давлении на расходимый стержень, равном 10 (а), 20 (б) и 30 МПа (в): цифры — области определения температур нагрева на поверхности подложки (1, 2, 4 и 5) и под расходимым стержнем (3)

Fig. 6. Temperature field of the friction surfacing process with an axial pressure on the consumable rod of: а) 10 MPa; б) 20 MPa; в) 30 MPa. The numbers indicate the areas for determining the heating temperatures on the substrate surface (1, 2, 4, and 5) and under the consumable rod (3)

значения тепловой мощности составили 3, 6 и 9 Вт/мм² при осевом давлении на расходимый стержень 10, 20 и 30 МПа соответственно.

В целях построения численным методом стационарного температурного поля, характерного для процесса фрикционной наплавки, с учетом определенных максимальных значений тепловой

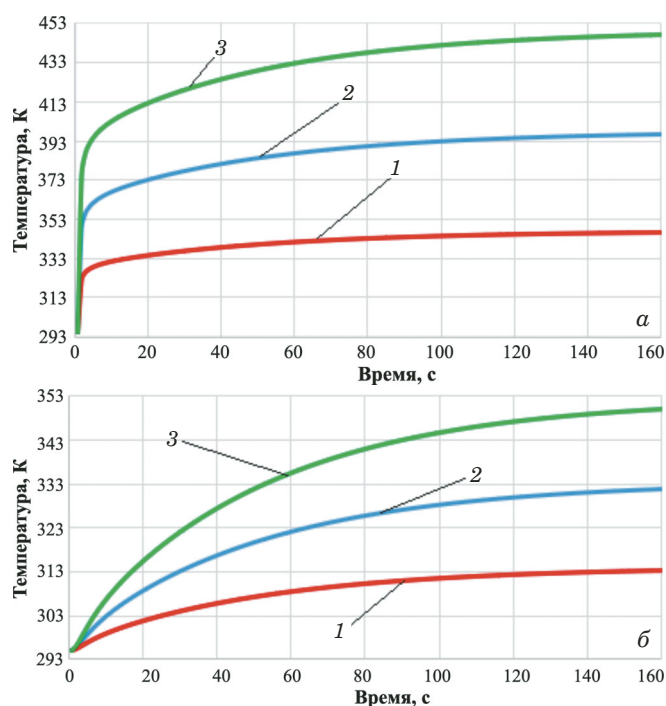


Рис. 7. Изменение температуры нагрева под расходимым стержнем (а) и поверхности подложки (б) в зависимости от длительности процесса фрикционной наплавки при осевом давлении на расходимый стержень, равном 10 (1), 20 (2) и 30 МПа (3)

Fig. 7. Changes in the heating temperature under the consumable rod (а) and the substrate surface (б) depending on the duration of the friction surfacing process at the axial pressure on the consumable rod: 1) 10 MPa; 2) 20 MPa; 3) 30 MPa

мощности применяли модуль Transient Thermal ПК ANSYS (рис. 6). Это позволило численно установить зависимость между температурой нагрева разных областей подложки и длительностью процесса фрикционной наплавки при разных величинах осевого давления (рис. 7). Закономерный результат — наибольшее значение максимальной температуры нагрева подложки (447 К) в случае ведения процесса фрикционной наплавки при максимальном осевом давлении на расходимый стержень.

Валидация разработанной математической модели

Для валидации разработанной математической модели процесса фрикционной наплавки проводили экспериментальное определение контактным методом значений температур нагрева в соответствующих зонах подложки. Процесс фрикционной наплавки осуществляли в соответствии с технологическими параметрами режима фрикционной наплавки. Отсутствие перемещения расходимого стержня в эксперименте позво-

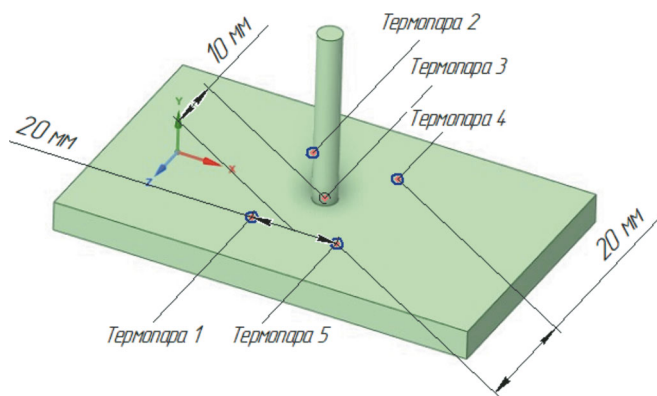


Рис. 8. Схема расположения термопар для измерения температур нагрева подложки в процессе фрикционной наплавки

Fig. 8. Diagram of the thermocouple arrangement for measuring substrate heating temperatures during friction surfacing

ляло сформировать стационарное температурное поле и считать это граничным условием. Схема расположения термопар в контрольных точках подложки представлена на рис. 8. Расстояния от мест установки термопар до вращающегося расходоуемого стержня, а также между термопарами составляли 10 и 20 мм соответственно. В результате физический контакт и механическое воздействие между вращающимся расходоуемым стержнем и термопарами в процессе фрикционной наплавки были исключены. Для определения температуры нагрева под расходоуемым стержнем с противоположной стороны подложки было просверлено отверстие диаметром 4 и глубиной 4 мм, в котором располагали термопару 3.

Результаты экспериментальной оценки значений температур нагрева подложки в процессе фрикционной наплавки представлены в табл. 1. Видно, что наибольшая температура нагрева подложки в области под расходоуемым стержнем (412 К) зафиксирована при максимальном зна-

Таблица 1. Результаты экспериментальной оценки температуры нагрева подложки в процессе фрикционной наплавки

Table 1. Results of experimental evaluation of the substrate heating temperature during friction surfacing

Осевое давление на расходоуемый стержень, МПа	Максимальная температура нагрева, К		Длительность процесса фрикционной наплавки*, с
	под расходоуемым стержнем	на поверхности подложки	
10	349	316	80
20	406	332	160
30	412	320	31

* До нарушения устойчивости расходоуемого вращающегося стержня.

чении осевого давления, равном 30 МПа. В этих условиях температура на поверхности подложки меньше таковой при осевом давлении 20 МПа (320 К против 332 К). Это, вероятно, связано с малой длительностью (31 с) процесса фрикционной наплавки при наибольшем осевом давлении без нарушения устойчивости расходоуемого вращающегося стержня. Разница между максимальными значениями температур нагрева в областях под расходоуемым стержнем и на поверхности стальной подложки составляет от 33 К (при осевом давлении $p = 10$ МПа) до 92 К (при осевом давлении $p = 30$ МПа).

Валидация разработанной математической модели заключалась в сопоставлении значений температур нагрева подложки, полученных расчетными методами при моделировании, с экспериментально определенными в контрольных точках. Неопределенность или расхождение результатов моделирования и эксперимента определяли в процентах по формуле

$$P = \frac{T_m - T_z}{T_m} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где T_m и T_z — значения температур (К) нагрева подложки, определенные при моделировании и экспериментально.

Изменение значений температур нагрева подложки на поверхности и под расходоуемым стержнем, полученных экспериментально и численно с помощью разработанной математической модели, в зависимости от длительности процесса фрикционной наплавки представлены на рис. 9 и 10. Видно, что наибольшее расхождение в значениях температур нагрева наблюдается на начальном этапе приработки процесса фрикционной наплавки длительностью не более 20 с. На данном этапе экспериментально измеренные значения температур нагрева ниже на 10 – 15 %, чем полученные численно, при всех опробованных значениях осевого давления на расходоуемый стержень. Это может быть связано с нарушением стабильности на начальном этапе приработки процесса фрикционной наплавки вследствие изменения геометрии поверхностей трения и физико-химических свойств поверхностных слоев контактирующих материалов.

На следующих этапах процесса фрикционной наплавки расхождения в значениях температур нагрева подложки уменьшаются. Так, наибольшие значения расхождения температур нагрева поверхности подложки и области под расходоуемым стержнем (табл. 2) не превышают 2,3 и 3,4 % соответственно, что свидетельствует об удовлетворительной сходимости разработанной математической модели [8].

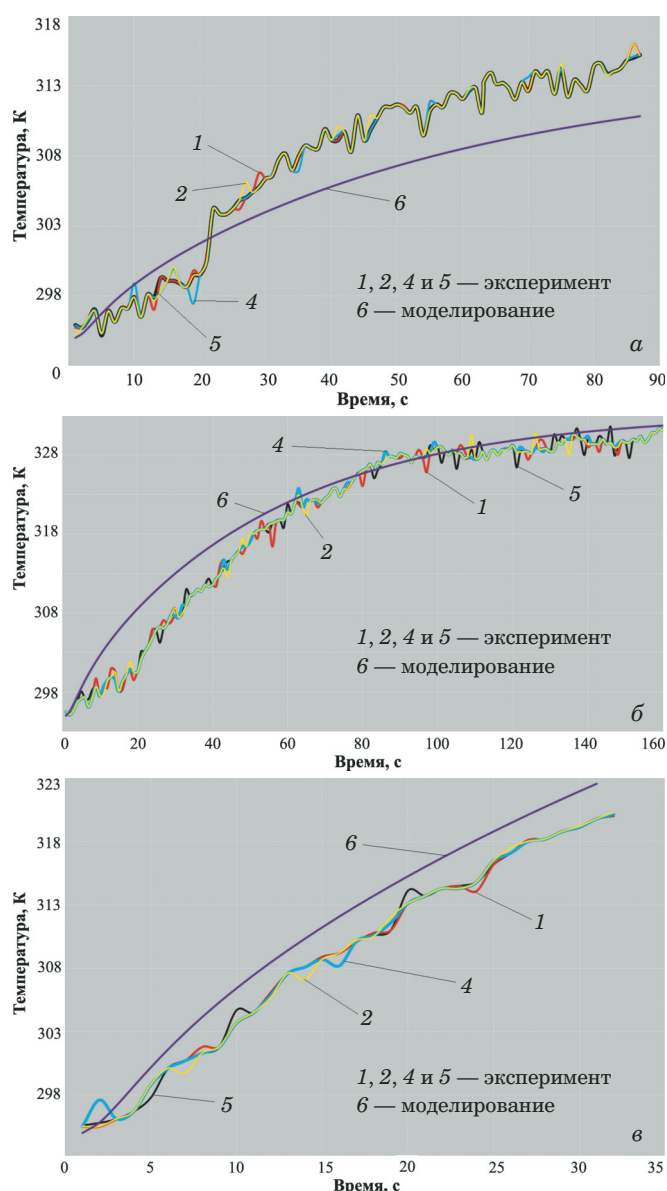


Рис. 9. Зависимости температуры нагрева поверхности подложки от длительности процесса фрикционной наплавки при осевом давлении 10 (а); 20 (б) и 30 МПа (в). Цифры 1, 2, 4 и 5 обозначают номера термопар согласно рис. 8

Fig. 9. Dependence of the substrate surface heating temperature on the duration of friction surfacing at an axial pressure of 10 (a), 20 (b), and 30 MPa (c). The numbers 1, 2, 4, and 5 indicate the thermocouple numbers according to Fig. 8

Таким образом, разработанная математическая модель процесса фрикционной наплавки по результатам валидации характеризуется удовлетворительной сходимостью (расхождение результатов моделирования и эксперимента не более 5 %). Поэтому ее применение может способствовать выбору значений основных технологических параметров процесса фрикционной наплавки. Это позволяет рекомендовать данную модель для решения практических вопросов, воз-

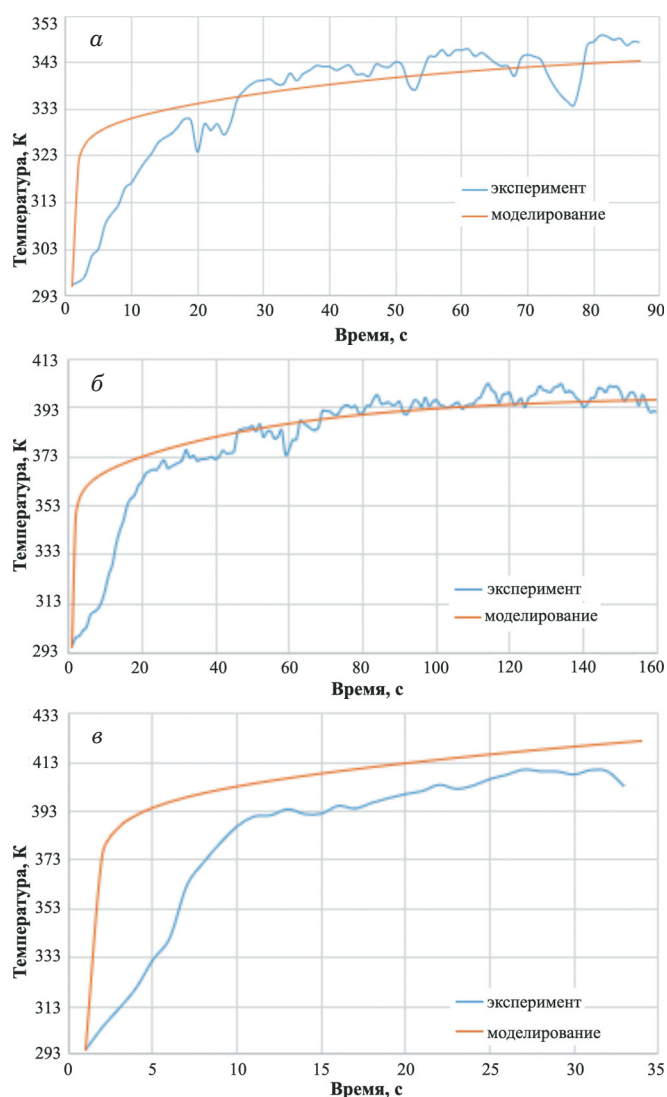


Рис. 10. Зависимости температуры нагрева подложки под расходуемым стержнем от длительности процесса фрикционной наплавки при осевом давлении 10 (а), 20 (б) и 30 МПа (в)

Fig. 10. Dependence of the substrate heating temperature under the consumable rod on the duration of friction surfacing process at an axial pressure of 10 (a), 20 (b), and 30 MPa (c)

никающих при разработке технологических процессов фрикционной наплавки.

Выводы

Разработана математическая модель для исследования температурно-временных условий процесса фрикционной наплавки при изготовлении функционально-организованных сталеалюминиевых композиций и проведена ее валидация. Показано, что данная модель характеризуется удовлетворительной сходимостью, а ее применение позволяет с неопределенностью не более 5 % определять температуру нагрева не только поверхности подложки, но и области, распо-

Таблица 2. Наибольшие значения расхождения экспериментальных и численно определенных температур нагрева поверхности подложки и области под расходующим стержнем в зависимости от удельного давления

Table 2. The greatest values of the discrepancy between the experimental and numerically determined heating temperatures of the substrate surface and the area under the consumable rod as a function of the axial pressure

Осевое давление на расходующий стержень, МПа	Наибольшее расхождение температуры нагрева, %		Температура нагрева, К*	
	под расходующим стержнем	на поверхности подложки	под расходующим стержнем	на поверхности подложки
10	2,9	1,6	333/343	314/309
20	3,4	2,3	373/386	303/310
30	3,4	1,3	401/415	314/318

* Числитель и знаменатель — значения температуры, полученные экспериментально и численно с применением разработанной математической модели.

женной под расходующим вращающимся стержнем при формировании методом наплавки на поверхности стальной подложки функциональных алюминиевых покрытий, а также композиционных материалов на их основе.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00366, <https://rscf.ru/project/22-29-00366>.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

- Gandra J., Krohn H., Miranda R. M., et al. Friction surfacing — A review / *Journal of Materials Processing Technology*. 2014. Vol. 214. P. 1062 – 1093. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2013.12.008
- Badheka K., Badheka V. Friction surfacing of aluminium on steel: An experimental approach / *Materials Today: Processing*. 2017. Vol. 4. P. 9937 – 9941. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.297
- Sekhar S. R., Raju M., Govardhan D., et al. Optimization of friction surfaced deposits of aluminium alloy 6068 over low carbon steel / *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62. P. 4480 – 4486. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.939
- Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Kolmakov A. G. Research of the intermetallics formation mechanism during the synthesis of functionally graded layered steel-aluminum compositions / *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 848. N 012056. P. 1 – 7. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012056
- Carvalho G. H., Galvao I., Mendes R., Leal R. M. Microstructure and mechanical behaviour of aluminium-carbon steel and aluminium-stainless steel clads produced with an aluminium interlayer / *Materials Characterization*. 2019. Vol. 155. P. 109819. DOI: 10.1016/j.matchar.2019.109819
- Kaur J., Mangla V., Singh J., et al. Cladding of stainless steel (SS304) on aluminium alloy (AA1100) by explosive welding / *Materials Today: Processing*. 2018. Vol. 5. Issue 9. P. 19136 – 19139. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.267
- Ha D. W., Jeon G. W., Shin J. S., Jeong C. Y. Mechanical properties of steel-aluminum multi-materials using a structural adhesive / *Materials Today: Communications*. 2020. Vol. 25. P. 101552. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101552
- Liu J., Wu B., Wang Z., et al. Microstructure and mechanical properties of aluminum-steel dissimilar metal welded using arc and friction stir hybrid welding / *Materials and Design*. 2022. Vol. 225. P. 11520. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111520
- Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bykov P. A. Investigation of the diffusion zone formation mechanisms during the production of functional steel-aluminium compositions by arc processes / *Materials Science Forum*. 2022. Vol. 1052. P. 14 – 20. DOI: 10.4028/p-1k2d4m
- Ibragim A. B., Al-Badour F. A., Adesina A. Y., Merah N. Effect of process parameters on microstructural and mechanical properties of friction stir diffusion clad ASTM A516-70 steel using 5052 Al alloy / *Journal of Manufacturing Processes*. 2018. Vol. 34. P. 451 – 462. DOI: 10.1016/j.jmapro.2018.06.020
- Sahoo D. K., Mohanty B. S., Pradeep A. M. V., John A. D. An experimental study on friction surfaced coating of aluminium 6063 over AISI 316 stainless steel substrate / *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 40. P. 510 – 518. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.251
- Kallien Z., Klusemann B. Combined experimental-numerical analysis of the temperature evolution and distribution during friction surfacing / *Surface and coatings technology*. 2022. Vol. 437. P. 12850. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128350
- Seidi E., Miller S. F. A novel approach to friction surfacing: experimental analysis of deposition from radial surface of a consumable tool / *Coatings*. 2020. Vol. 10. P. 1016 – 1033. DOI: 10.3390/coatings10111016
- Kallien Z., Rath L., Roos A., Klusemann B. Experimentally established correlation of friction surfacing process temperature and deposit geometry / *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 397. P. 126040. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126040
- Pirhayati P., Aval H. J. Phase-field microstructure simulation during aluminum alloy friction surfacing / *Surface and Coating Technology*. 2020. Vol. 402. P. 126496. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126496
- Bararpour S. M., Aval H. J., Jamaati R. Modeling and experimental investigation on friction surfacing of aluminum alloys / *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 805. P. 57 – 68. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.010
- Zhang S., Chen G., Liu Q., et al. Numerical analysis and analytical modeling of the spatial distribution of heat flux during friction stir welding / *Journal of Manufacturing Processes*. 2018. Vol. 33. P. 245 – 255. DOI: 10.1016/j.jmapro.2018.05.021
- Anand R. S., Prakash P., Jha S. K., Singh A. K. Numerical investigations of effect of input process parameters on heat generation in friction stir welding / *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 33. P. 5354 – 5361. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.113
- Logesh M., Kumar D. V., Shankaranarayana R., et al. A numerical analysis of friction stir welded joint using FEA / *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 62. P. 2362 – 2369. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.850
- Mikheev R. S., Kalashnikov I. E. Using mathematical methods for analysis of temperature — time conditions of arc surfacing upon manufacturing of steel-aluminum compositions / *Inorganic Materials*. 2022. Vol. 58. N 15. P. 1594 – 1603. DOI: 10.1134/S0020168522150092

