

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 2

2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

Адрес редакции:

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 включен в список изданий,
рекомендованных ВАК
при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2018

Перепечатка материалов журнала
«Заводская лаборатория. Диагностика
материалов» допускается только
с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®” является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраня-
ются законом.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Кононенко Е. И., Цюпко Т. Г., Воронова О. Б.** Особенности опре-
деления дигидроксилитированных антоцианов в винах. 5
- Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н.** Микро-
волновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция
и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктив-
но-связанной плазмой 11
- Дейнека В. И., Ань Нгуен Ван, Дейнека Л. А.** Особенности пробо-
подготовки при анализе масла с радикалами жирных кислот, содержа-
щих сопряженные двойные связи: масло момордики кохинхинской. . 18
- Николаева А. А., Короткова Е. И., Булычева Е. В.** Определение
синтетических пищевых красителей кармуазина и понсо 4R в безалко-
гольных напитках методом флуориметрии. 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Киселев Ф. Д.** Исследование структуры материала рабочих лопат-
ок турбин авиационных газотурбинных двигателей в процессе экс-
плуатации 28
- Кадолич Ж. В.** Исследование электрофизических свойств раститель-
ных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии . . . 38
- Воронцов В. А., Зайцев Г. Г., Ким Л. В.** Исследование эмпириче-
ских зависимостей между характеристиками углерод-углеродных ком-
позиционных материалов с 3D армированием 43

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Ильин А. В., Артемьев Д. М., Филин В. Ю.** Анализ корреляции
критических температур вязкохрупкого перехода и температуры тор-
можения хрупкого разрушения на основе численного моделирования
МКЭ 46
- Туманов Н. В., Воробьева Н. А., Калашникова А. И., Кали-
нин Д. В., Кожаринов Е. В.** Комплексная фрактодиагностика авиа-
ционных конических зубчатых колес 55
- Воробьев Р. А., Евстифеева В. В., Литовченко В. Н., Миша-
кин В. В., Дубинский В. Н.** Применение ультразвуковой diagnosti-
ки для оценки трещиностойкости стали 38ХНЗМФА 64

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Чепкова И. Ф., Крейнин С. В., Пономарева О. И.** Межлаборатор-
ные сравнительные (сличительные) испытания как доказательная
база компетентности лабораторий. 70
- Kuzin A. Yu. and Kozlov A. D.** Status and Results of Russian National
Standard Reference Data Service (50 years since foundation) 73

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН,

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

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 20.02.2018

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

Докт. техн. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, акад. РАН Ю. А. КАРПОВ, докт. хим. наук И. А. РОДИН, докт. техн. наук В. А. СИМАКОВ, докт. хим. наук П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт. физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), 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. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность — чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, проф. докт. техн. наук В. В. Москвичев, проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО, проф. докт. техн. наук В. М. МАТЮНИН, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, докт. техн. наук В. Н. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ

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

№ 2 2018
VOL. 84

Published since 1932

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Kononenko E. I., Tsiupko T. G., and Voronova O. B.** Features of the determination of dihydroxylated anthocyanins in wines 5
- Chernikova I. I., Ostroukhova U. A., and Ermolaeva T. N.** Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium, and ferroboron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP -AES) 11
- Deineka V. I., Nguen Van Ahn, and Deineka L. A.** Features of sample preparation for analysis of seed oil with conjugate fatty acids: *Momordica cochinchinensis* seed oil 18
- Nikolaeva A. A., Korotkova E. I., and Bulycheva E. V.** Fluorimetric determination of synthetic food dyes Carmoisine and Ponceau 4R in soft drinks. 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Kiselev F. D.** Microstructural criteria for determining thermo-mechanical conditions of operational vulnerability of the working blades of high-temperature gas turbine aviation engines 28
- Kadolich Zh. V.** The analysis of electrophysical properties of vegetable oils by thermally activated current spectroscopy. 38
- Vorontsov V. A., Zaitsev G. G., and Kim L. V.** Carbon-carbon composite materials with 3D reinforcement functional properties dependences research. 43

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Ilyin A. V., Artemiev D. M., and Filin V. Yu.** Estimation of critical temperatures of brittle-ductile transition and brittle fracture arrest correlation based on finite element modelling. 46
- Tumanov N. V., Vorobjeva N. A., Kalashnikova A. I., Kalinin D. V., and Kozharinov E. V.** Complex failure diagnosis of aviation bevel gears 55
- Vorobev R. A., Evstifeeva V. V., Litovchenko V. N., Mishakin V. V., and Dubinskii V. N.** Application of the ultrasonic method of diagnostics for 38KhN3MFA steel crack resistance assessment 64

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Chepkova I. F., Kreynin S. V., and Ponomareva O. I.** Interlaboratory comparisons as evidence base for the competence of laboratories. 70
- Kuzin A. Yu. and Kozlov A. D.** Status and Results of Russian National Standard Reference Data Service (50 years since foundation) 73

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materialov".
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

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.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostics materialov", 2018

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



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

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (SAR),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

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 20.02.2018
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable

Proofreading by L. I. Sazhina

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Technical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Corresponding Member of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; 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**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **C. 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 **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

I. V. Boldyrev; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**; Candidate of Technical Sciences **G. R. Nezhikhovskii**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-5-10

УДК (UDC) 543.422

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ АНТОЦИАНОВ В ВИНАХ¹

© Елена Игоревна Кононенко, Татьяна Григорьевна Цюпко,
Ольга Борисовна Воронова

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия; e-mail: len.kononenko@mail.ru

Статья поступила 4 октября 2017 г.

В работе представлены результаты исследования комплексообразования Al^{3+} с антоцианами красных вин (цианидин-3-О-глюкозидом и дельфинидин-3-О-глюкозидом). На примерах дельфинидина-3-О-глюкозида и пеларгонидина-3-О-глюкозида показано, что к образованию комплексного соединения с Al^{3+} способны только дигидроксилированные формы антоцианов, в то время как недигидроксилированные антоцианы подобные комплексы образовывать не могут. В выбранных условиях определены суммарные содержания дигидроксилированных антоцианов в винах, изготовленных из различных сортов винограда (в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид), которые изменяются от 8,7 мг/дм³ для вина «Каберне» ЗАО «Кубанская лоза» до 27,1 мг/дм³ для вина, изготовленного из сорта винограда «Саперави». Наибольшие содержания данных форм антоцианов получены для вин, изготовленных из сортов винограда «Саперави», «Красно-стоп» и «Каберне». Для выявления взаимосвязи между содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов в исследуемых винах определены суммарные содержания последних методом рН-дифференциальной спектрофотометрии. Установлено, что доля дигидроксилированных форм в суммарном содержании мономерных форм антоцианов составила 9 – 14 %. Установлена высокая степень корреляции между суммарными содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов (расчетный и теоретический коэффициенты корреляции составляют 0,98 и 0,63 соответственно при $n = 10$; $\alpha = 0,05$). Определены взаимосвязи суммарных содержаний антоцианов (как мономерных, так и дигидроксилированных) и спектральных характеристик (интенсивности окраски и оттенка), рекомендованных Международной организацией виноделия и виноградарства (МОBB) при оценке качества вин. Показано, что для вин с наибольшими содержаниями дигидроксилированных и мономерных форм антоцианов характерны более высокие значения интенсивности окраски.

Ключевые слова: антоцианы; цианидин-3-О-глюкозид; дельфинидин-3-О-глюкозид; вино; интенсивность окраски; оттенок; спектрофотометрия.

FEATURES OF THE DETERMINATION OF DIHYDROXYLATED ANTHOCYANINS IN WINES²

© Elena I. Kononenko, Tatiana G. Tsiupko, and Olga B. Voronova

Kuban State University, Krasnodar, Russia; e-mail: len.kononenko@mail.ru

Submitted October 4, 2017.

The results of the investigation of the complexation of Al^{3+} with anthocyanins of red wines (cyanidin-3-O-glucoside and delphinidin-3-O-glucoside) present in the work. By examples of delphinidin-3-O-glucoside and pelargonidine-3-O-glucoside, only dihydroxylated forms of anthocyanins are capable of forming a complex with Al^{3+} , while non-hydroxylated anthocyanins of such complexes can not form. In the selected conditions, the total contents of dihydroxylated anthocyanins in wines made from different grape varieties (in terms of cyanidin-3-O-glucoside) are determined, which vary for red wines

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-01254) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

² The studies were carried out within the framework of the RFBR project No. 17-03-01254 with the use of scientific equipment of the CCU "Ecological and Analytical Center" of the Kuban State University, a unique identifier RFMEFI59317X0008.

from 8.7 mg/dm³ for Cabernet Kuban Vine Company to 27.1 mg/dm³ for wine made from the Saperavi grape variety. The greatest contents of these forms of anthocyanins were obtained for wines made from the grape varieties of Saperavi, Krasnostop and Cabernet. To determine the relationship between dihydroxylated anthocyanins and monomeric forms, the total content of monomeric forms of anthocyanins in the investigated wines is determined by the method of pH-differential spectrophotometry. It was found that the share of these forms of anthocyanins in the total content of monomeric forms was 9 – 14 %. Between the total contents of dihydroxylated and monomeric forms of anthocyanins, a high degree of correlation was obtained ($r_c = 0.98$; $r_t = 0.63$ for $n = 10$; $\alpha = 0.05$). The relationships between the total contents of anthocyanins (both monomeric and dihydroxylated) with spectral characteristics (color intensity and shade) were determined by the recommended IOVV in evaluating the quality of wines. It is shown that for wines with the highest content of dihydroxylated and monomeric forms of anthocyanins, higher color intensities are characteristic.

Keywords: anthocyanins; wine; spectrophotometry.

Антоцианы — природные красители, ответственные за цвет фруктов, ягод и овощей, а также произведенных из них продуктов. Большое количество антоцианов, содержащихся в красных винах, переходит в вино из кожицы винограда в ходе процессов винификации. Данная группа соединений не только формирует окраску вин, но и, обладая антиоксидантными свойствами, благотворно влияет на человеческий организм. Антоцианы винограда и вина представлены различными гликозидами шести основных агликонов: мальвидина, цианидина, пеонидина, петунидина, пеларгонидина и дельфинидина. Содержания отдельных форм антоцианов в винах различны. Красные вина содержат 16 – 133 мг/дм³ мальвидин-3-О-глюкозида, 0,96 – 2,4 мг/дм³ дельфинидин-3-О-глюкозида, 0,34 – 15 мг/дм³ цианидин-3-О-глюкозида, 1,27 – 25 мг/дм³ петунидин-3-О-глюкозида, 0,4 – 1,94 мг/дм³ пеларгонидин-3-О-глюкозида, 1,27 – 21 мг/дм³ пеонидин-3-О-глюкозида [1 – 3]. Качественный и количественный состав антоцианов, присутствующих в винах, зависит от множества факторов, характеризующих сорт винограда, географическое происхождение и технологию изготовления вина [4]. Тот факт, что перечень регламентируемых нормативными документами показателей для вин недостаточен для их идентификации по сортовой принадлежности, географическому происхождению и выдержке, вынуждает исследователей вести поиск дополнительных параметров, позволяющих провести идентификацию вин по данным признакам. Во многих исследованиях авторы предлагают использовать содержание антоцианов в качестве химического маркера, позволяющего различать сорта винограда, из которых изготовлено вино, а также как один из показателей, совокупность которых позволяет определить выдержку и региональную принадлежность вина [4 – 6].

В настоящее время антоцианы в винах определяют в основном спектрофотометрическими и хроматографическими (ВЭЖХ) методами. Ограниченная доступность стандартных образцов каждой формы антоцианов представляет суще-

ственную проблему при их идентификации методом ВЭЖХ, что препятствует широкому применению метода. Перспективным направлением является идентификация вин на основе совокупности суммарных показателей. Так, метод рН-дифференциальной спектрофотометрии применяют для определения суммарного содержания мономерных антоцианов, при этом не требуется использовать стандартные образцы антоцианов, что является неоспоримым достоинством метода. Однако полученная информация не позволяет однозначно судить о подлинности вин. В связи с этим возникает необходимость разработки методик, позволяющих определять отдельные формы антоцианов. Здесь стоит обратить внимание на спектрофотометрические методики определения суммарных содержаний дигидроксилированных форм антоцианов — цианидина, дельфинидина, петунидина и их производных. Определение основано на образовании окрашенных комплексных соединений с Al, Fe, Cu, Sn, Mg и Mo [7]. Наиболее часто в качестве комплексообразователя используют Fe³⁺ [8] или Al³⁺ [9, 10].

Цель данной работы — выявление особенностей определения суммарного содержания дигидроксилированных форм антоцианов в винах и установление его взаимосвязи с суммарным содержанием мономерных форм антоцианов и цветовыми характеристиками вин.

В работе использовали стандартные препараты антоцианов производства Sigma-Aldrich: хлорид цианидина (чистота ≥98 %), хлорид дельфинидина (чистота ≥95 %) и хлорид пеонидина (чистота ≥96,5 %). В качестве объектов исследования выбраны образцы красных и розовых сухих и полусладких виноградных вин, изготовленных из сортов винограда «Каберне», «Саперави», «Мерло», «Красностоп», «Пино-Нуар», а также фруктовое вишневое вино.

Вина анализировали с использованием спектрофотометров Agilent 8453 и LEKI SS2107. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра-иономера «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом.

Определение дигидроксилированных форм антоцианов. Для определения дигидроксилированных антоцианов в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносили аликвоту анализируемого образца вина/стандартного вещества, добавляли 7,6 см³ 96 %-ного раствора этилового спирта, 0,8 см³ 0,1 М раствора ацетата натрия, 0,6 см³ 10 %-ного раствора хлорида алюминия в 40 %-ном водном растворе этилового спирта и доводили объем полученного раствора до метки этиловым спиртом. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре без доступа света в течение 15 мин, как рекомендуется в статье [10], и получали спектры поглощения растворов (кювета $l = 10$ мм) в диапазоне длин волн 350 – 700 нм. Содержание антоцианов рассчитывали по предварительно построенной градуировочной зависимости в пересчете на цианидин-3-О-глюкозид — преобладающий дигидроксилированный антоциан в вине.

Определение антоцианов рН-дифференциальным методом основано на структурном преобразовании антоцианов, происходящем при изменении рН за счет их перехода из цветной оксониевой формы (рН 1,0) в бесцветную лейкоформу (рН 4,5) [11]. Буферный раствор с рН 1,0 представляет собой смесь растворов хлорида калия и соляной кислоты, буферный раствор с рН 4,5 — подкисленный раствор ацетата натрия. Образцы вин разбавляли буферными растворами в соотношении 1:25. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 15 мин, после чего измеряли значения оптической плотности растворов в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм на длинах волн 520 и 700 нм. Разница в абсорбции антоциановых пигментов для данных значений рН пропорциональна концентрации мономерных форм антоцианов, которую рассчитывают относительно вещества-стандарта — цианидин-3-О-глюкозида.

Определение цветовых характеристик вин (интенсивности окраски и оттенка). Цветовые характеристики вин определяли по методу, рекомендованному МОВВ [12]. Для этого измеряли значения оптической плотности исследуемых вин в кювете с толщиной оптического слоя 1 мм на длинах волн 420, 520 и 620 нм. Интенсивность окраски (I) рассчитывали как сумму значений оптических плотностей раствора на данных длинах волн, умноженную на 10, а оттенок (N) — как отношение аналитических сигналов на длинах волн 420 и 520 нм.

Способность антоцианов образовывать комплексы с металлами связана с наличием в β -кольце их структуры гидроксильных групп в положениях 3 и 5 [10, 13, 14]. В эту группу антоцианов входят орто-дигидроксилированные формы —

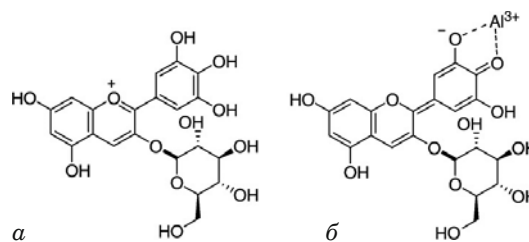
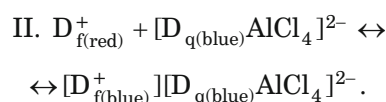
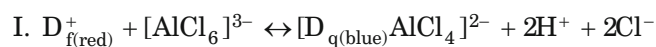


Рис. 1. Структурные формулы катиона дельфинидина (а) и комплексного иона дельфинидина с Al^{3+} (б)

цианидин, дельфинидин и петунидин. В качестве примера на рис. 1 приведены структурные формулы катиона дигидроксилированного дельфинидина и его псевдооснования, образующего комплекс с Al^{3+} . Мальвидин, пеларгонидин и пенидин подобные комплексы с Al^{3+} образовывать не могут.

Образование дельфинидинового комплекса с алюминием можно представить в виде двухстадийного процесса [15]:



На первой стадии катион флавилиума дельфинидина красного цвета $D_{f(\text{red})}^+$ в присутствии Al^{3+} теряет ионы H^+ и превращается в псевдооснование синего цвета, образующее с Al^{3+} сложный ион $[\text{D}_{q(\text{blue})}\text{AlCl}_4]^{2-}$. На второй стадии этот ион связывается с другим катионом флавилиума дельфинидина, завершая образование комплекса $[\text{D}_{f(\text{blue})}^+][\text{D}_{q(\text{blue})}\text{AlCl}_4]^{2-}$.

Содержания антоцианов в винах, изготовленных из различных сортов винограда, могут различаться в 10 и более раз, поэтому комплексообразование проводили в избытке Al^{3+} . Время развития окраски составило 15 мин. Проведение реакции комплексообразования в среде этилового спирта позволяет дополнительно стабилизировать катион флавилиума антоцианов и исключает возможность протекания конкурирующих реакций гидролиза, приводящих к образованию практически бесцветных халконов [15].

Сравнение спектров поглощения спиртовых растворов дигидроксилированных антоцианов — цианидина и дельфинидина — со спектрами этих антоцианов в присутствии Al^{3+} показывает батохромный сдвиг на 10 – 20 нм, который вызван образованием металл-антоцианового комплекса. Для примера на рис. 2 приведены спектры дельфинидина ($c = 4$ мг/дм³) в присутствии и в отсутствие Al^{3+} . При увеличении концентрации дельфинидина интенсивность полосы возрастает, а ее форма сохраняется. Батохромный сдвиг,

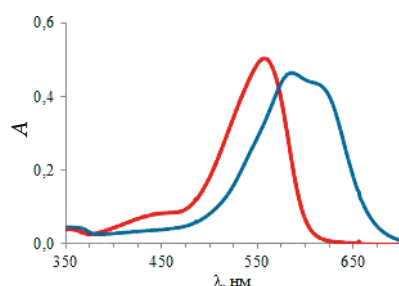


Рис. 2. Спектры поглощения спиртовых растворов дельфинидина (красный цвет) и дельфинидина в присутствии Al^{3+} (синий цвет)

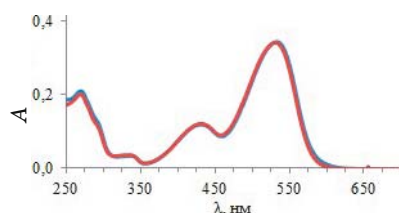


Рис. 3. Спектры поглощения спиртовых растворов пеларгонидина (красный цвет) и пеларгонидина в присутствии Al^{3+} (синий цвет)

наблюдаемый в спектрах поглощения дигидроксированных форм антоцианов в присутствии Al^{3+} , можно использовать как аналитический тест на наличие дигидроксированных форм антоцианов.

На примере пеларгонидина показана неспособность недигидроксированных форм антоцианов к образованию комплекса с Al^{3+} . Спектры пеларгонидина и в присутствии, и в отсутствие Al^{3+} неразличимы, батохромный сдвиг не наблюдается (рис. 3).

При сравнении спектров поглощения вин в присутствии и в отсутствие Al^{3+} наблюдается батохромный сдвиг, аналогичный сдвигу в спектрах поглощения исследуемых дигидроксированных антоцианов в присутствии Al^{3+} , что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования.

В различных сортах винограда, а также в произведенных из него винах содержания антоцианов, в том числе, и дигидроксированных форм различны. Спектры поглощения вин в диа-

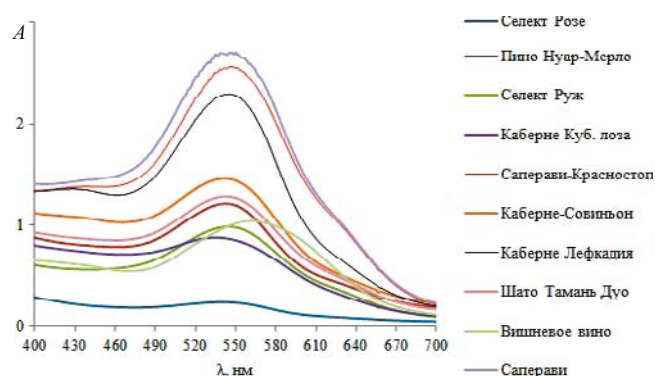


Рис. 4. Спектры поглощения вин в присутствии Al^{3+}

пазоне длин волн 400 – 700 нм в присутствии Al^{3+} имеют максимумы поглощения различной интенсивности приблизительно на одной и той же длине волны 540 нм независимо от сорта вина (рис. 4). Так, оптическая плотность ($\lambda = 540$ нм) вина «Селект Розе» составляет 0,236, а вина «Саперави» — 2,695.

В отличие от виноградных вин, фруктовые и ягодные вина содержат другой комплекс антоцианов. Например, антоцианы ягод вишни представлены глюкозилрутинозидами, софорозидами и рутинозидами цианидина [16]. В спектре поглощения вишневого вина в присутствии Al^{3+} наблюдается максимум при $\lambda = 560$ нм, отличный от максимума поглощения, характерного для виноградных вин.

Суммарные содержания компонентов принято определять относительно вещества-стандарта. Общепринятым для винодельческой и соковой продукции является цианидин-3-О-глюкозид. Для определения дигидроксированных антоцианов в образцах вин была построена градуировочная зависимость для цианидин-3-О-глюкозида в диапазоне концентраций от 1 до 25 мг/дм³. Правильность методики проверяли путем анализа образцов красных и розовых вин методом «введено – найдено» (табл. 1). Относительная погрешность определения добавки вещества-стандарта (цианидин-3-О-глюкозида) к образцу вина составила не более 23 %.

Главными особенностями определения дигидроксированных форм антоцианов в винах

Таблица 1. Результаты спектрофотометрического определения дигидроксированных антоцианов в винах методом «введено – найдено»

Вино	Содержание дигидроксированных антоцианов, мг/дм³	Добавка цианидин-3-О-глюкозида		Относительная погрешность определения добавки, %
		Введено, мг/дм³	Найдено, мг/дм³	
«Каберне NR» розовое	3,0	4,0	6,1	23
«Каберне Inkerman»	7,5	6,0	12,3	20
«Каберне NR»	6,6	6,0	11,2	23
«Мерло Massandra»	5,3	6,0	9,9	23

являются проведение реакции комплексообразования в спиртовой среде, чтобы свести к минимуму протекание конкурирующих реакций гидролиза, и значительный избыток Al^{3+} по сравнению с содержанием дигидроксированных форм антоцианов в винах, которое изменяется в широких пределах.

С учетом этих особенностей определены суммарные содержания дигидроксированных форм антоцианов в кубанских винах (табл. 2).

Из полученных результатов видно, что содержание дигидроксированных форм антоцианов в винах изменяется от 2,3 для розового вина до 27,1 мг/дм³ для вина, изготовленного из сорта винограда «Саперави». Наибольшие содержания данных форм антоцианов получены для вин, изготовленных из сортов винограда «Саперави», «Красностоп» и «Каберне». В винах, изготовленных из сортов винограда «Каберне-Совиньон», содержание как дигидроксированных, так и мономерных форм значительно ниже. Доля дигидроксированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов колеблется для всех вин в пределах от 9 до 14 %. Несколько отличается от других вин вино «Каберне» ЗАО «Кубанская лоза», для которого, несмотря на несколько заниженные содержания дигидроксированных и мономерных форм, рассчитанная доля дигидроксированных форм значительно выше, чем для других вин — 19 %. Наблюдается высокая степень корреляции между суммарными содержаниями дигидроксированных и мономерных форм антоцианов ($r_p = 0,98$; $r_t = 0,63$ при $n = 10$; $\alpha = 0,05$). Таким образом, при разработке комплексной схемы оценки качества вин по суммарным показателям необходимо рассмат-

ривать не только абсолютные содержания дигидроксированных и мономерных форм антоцианов, но и долю дигидроксированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов.

Для исследуемых образцов вин также были определены спектральные характеристики, рекомендованные МОВВ — интенсивность окраски (I) и оттенок (N) (см. табл. 2). Оттенок определяется отношением абсорбций на длинах волн 420 и 520 нм. Рост этой величины свидетельствует об увеличении содержания полимерных соединений в составе вина, что характерно для выдержанных вин. Изменение величины оттенка для изучаемых образцов вин незначительно и составляет 0,63 – 0,97. Интенсивность окраски может характеризовать сорт винограда, из которого изготовлено вино [17]. Для исследуемых вин значение I составило от 0,89 до 16,1. Для вин, содержащих значительное количество мономерных форм антоцианов, характерны наиболее высокие значения интенсивности окраски по сравнению с моносортными винами. Так, значение I для вина, изготовленного из сортов винограда «Саперави» и «Красностоп», в 1,2 раз меньше, чем для вина «Саперави». Аналогичное снижение интенсивности окраски наблюдается и при сравнении моносортных вин «Каберне», для которых значение I находится в диапазоне 9,47 – 12,39, в то время как для вина «Шато Тамань Дуо», изготовленного из сортов винограда «Каберне» и «Мерло», это значение ниже и составляет 8,64.

Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что для определения дигидроксированных форм антоцианов в винах реакцию комплексообразования необходимо проводить в среде этилового спирта в избытке Al^{3+} .

Таблица 2. Содержания дигидроксированных и мономерных антоцианов и цветовые характеристики вин

Вино	Содержание антоцианов, мг/дм ³		Доля дигидроксированных форм антоцианов в мономерных, %	I	N
	Комплексообразование с Al^{3+}	pH-дифференциальный метод			
«Шато Тамань», «Селект Розе» («Красностоп анапский»)	2,3	18,0	13	0,89	0,82
«Фанагория», авторское вино «Пино Нуар-Мерло»	12,1	107	11	5,13	0,97
«Шато Тамань», «Селект Руж» («Красностоп анапский», «Мерло», «Санджовезе»)	9,8	86	11	6,89	0,63
«Кубанская лоза», «Каберне»	8,7	47	19	9,47	0,79
«Фанагория», авторское вино «Саперави-Красностоп»	25,5	244	10	14,50	0,63
«Фанагория», Cru Lermont «Каберне Совиньон»	14,6	105	14	8,73	0,78
«Лефкадия», «Ликурия. Каберне»	22,9	216	11	12,39	0,69
«Шато Тамань», «DUO.Каберне/Мерло»	12,8	104	12	8,64	0,76
«Вишневый сад», вино фруктовое «Вишневое»	9,6	82	12	6,67	0,70
«Юбилейная», «Саперави» премиум	27,1	292	9	16,10	0,67

Примечание. В скобках указаны сорта винограда, из которых изготовлены вина.

Наблюдается высокая степень корреляции между суммарными содержаниями дигидроксированных и мономерных форм антоцианов ($r_p = 0,98$; $r_t = 0,63$ при $n = 10$; $\alpha = 0,05$). Суммарные содержания дигидроксированных или мономерных форм антоцианов, долю дигидроксированных форм в суммарном содержании мономерных антоцианов, а также интенсивность окраски можно рассматривать при выборе характеристик для построения комплексной схемы оценки качества вин по суммарным показателям.

ЛИТЕРАТУРА

- Ivanova-Petropoulos V., Ricci A., Nedelkovski D., et al. Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines / *Food Chem.* 2015. Vol. 171. P. 412 – 420.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al. Classification of red wines using suitable markers coupled with multivariate statistic analysis / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 1015 – 1024.
- Lingua M. S., Fabani M. R., Wunderlin D. A., et al. From grape to wine: changes in phenolic composition and its influence on antioxidant activity / *Food Chem.* 2016. Vol. 208. P. 228 – 238.
- Hosu A., Cristea V. M., Cimpoiu C. Analysis of total phenolic, flavonoids, anthocyanins and tannins content in Romanian red wines: Prediction of antioxidant activities and classification of wines using artificial neural networks / *Food Chem.* 2014. Vol. 150. P. 113 – 118.
- Pisano P. L., Silva M. F., Olivieri A. C. Anthocyanins as markers for the classification of Argentinean wines according to botanical and geographical origin. Chemometric modeling of liquid chromatography-mass spectrometry data / *Food Chem.* 2015. Vol. 175. P. 174 – 180.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al. Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data / *Food Control.* 2016. Vol. 62. P. 1 – 9.
- Castaneda-Ovando A., Pacheco-Hernandez L., Paez-Hernandez E., et al. Chemical studies of anthocyanins: A review / *Food Chem.* 2009. Vol. 113. P. 859 – 871.
- Buchweitz M., Brauch J., Carle R., et al. Application of ferri-anthocyanin chelates as natural blue food colorants in polysaccharide and gelatin based gels / *Food Res. Int.* 2013. Vol. 51. N 1. P. 274 – 282.
- Moncada M. C., Moura S., Joao Melo M., et al. Complexation of aluminum (III) by anthocyanins and synthetic flavylum salts A source for blue and purple color / *Inorg. Chim. Acta.* 2003. Vol. 356. P. 51 – 61.
- Bernal F. A., Orduz-Diaz L. L., Coy-Barrera E., et al. Exploitation of the complexation reaction of ortho-dihydroxylated anthocyanins with aluminum (III) for their quantitative spectrophotometric determination in edible sources / *Food Chem.* 2015. Vol. 185. P. 84 – 89.
- Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants and wines by the pH-differential method: Collaborative study / *J. AOAC Int.* 2005. Vol. 88. N 5. P. 1269 – 1278.
- Мехуэла Н. А. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. — М.: Пищевая пром-сть, 1993. — 318 с.
- Корулькин Д. Ю., Абилов Ж. А., Музычкина Р. А. и др. Природные флавоноиды. — Новосибирск: Тео, 2007. — 232 с.
- Лапшова М. С., Дейнека В. И., Дейнека Л. А. Исследование комплексов включения некоторых антоцианов с гидроксипропил-β-циклодекстрином / *Химия растительного сырья.* 2014. № 4. С. 139 – 146.
- Schreiber G. D., Swink A. M., Godsey T. D. The chemical mechanism for Al^{3+} complexing with delphinidin: A model for the bluing of hydrangea sepals / *J. Inorg. Biochem.* 2010. Vol. 104. N 7. P. 732 – 739.
- Дейнека Л. А., Чулков А. И., Дейнека В. И. и др. Антоцианы плодов вишни и родственных растений / *Научные ведомости.* 2011. № 9. С. 367 – 373.
- Аникина Н. С., Коновец Н. С. Идентификация сортовых виноматериалов и вин / *Виноградарство и виноделие: сб. научн. тр.* 2003. Спецвыпуск. С. 90 – 93.

REFERENCES

- Ivanova-Petropoulos V., Ricci A., Nedelkovski D., et al. Targeted analysis of bioactive phenolic compounds and antioxidant activity of Macedonian red wines / *Food Chem.* 2015. Vol. 171. P. 412 – 420.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al. Classification of red wines using suitable markers coupled with multivariate statistic analysis / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 1015 – 1024.
- Lingua M. S., Fabani M. R., Wunderlin D. A., et al. From grape to wine: changes in phenolic composition and its influence on antioxidant activity / *Food Chem.* 2016. Vol. 208. P. 228 – 238.
- Hosu A., Cristea V. M., Cimpoiu C. Analysis of total phenolic, flavonoids, anthocyanins and tannins content in Romanian red wines: Prediction of antioxidant activities and classification of wines using artificial neural networks / *Food Chem.* 2014. Vol. 150. P. 113 – 118.
- Pisano P. L., Silva M. F., Olivieri A. C. Anthocyanins as markers for the classification of Argentinean wines according to botanical and geographical origin. Chemometric modeling of liquid chromatography-mass spectrometry data / *Food Chem.* 2015. Vol. 175. P. 174 – 180.
- Geana E. I., Popescu R., Costinel D., et al. Verifying the red wines adulteration through isotopic and chromatographic investigations coupled with multivariate statistic interpretation of the data / *Food Control.* 2016. Vol. 62. P. 1 – 9.
- Castaneda-Ovando A., Pacheco-Hernandez L., Paez-Hernandez E., et al. Chemical studies of anthocyanins: A review / *Food Chem.* 2009. Vol. 113. P. 859 – 871.
- Buchweitz M., Brauch J., Carle R., et al. Application of ferri-anthocyanin chelates as natural blue food colorants in polysaccharide and gelatin based gels / *Food Res. Int.* 2013. Vol. 51. N 1. P. 274 – 282.
- Moncada M. C., Moura S., Joao Melo M., et al. Complexation of aluminum (III) by anthocyanins and synthetic flavylum salts A source for blue and purple color / *Inorg. Chim. Acta.* 2003. Vol. 356. P. 51 – 61.
- Bernal F. A., Orduz-Diaz L. L., Coy-Barrera E., et al. Exploitation of the complexation reaction of ortho-dihydroxylated anthocyanins with aluminum (III) for their quantitative spectrophotometric determination in edible sources / *Food Chem.* 2015. Vol. 185. P. 84 – 89.
- Lee J., Durst R. W., Wrolstad R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants and wines by the pH-differential method: Collaborative study / *J. AOAC Int.* 2005. Vol. 88. N 5. P. 1269 – 1278.
- Mekhuzla N. A. Collection of international methods for the analysis and evaluation of wines and musts. — Moscow: Pishch. promyshl., 1993. — 318 p. [in Russian].
- Korul'kin D. Yu., Abilov Zh. A., Muzychikina R. A., et al. Natural flavonoids. — Novosibirsk: Teo, 2007. — 232 p. [in Russian].
- Lapshova M. S., Deineka V. I., Deineka L. A. Investigation of inclusion complexes of some anthocyanins with hydroxypropyl-β-cyclodextrin / *Khimiya Rastit. Syr'ya.* 2014. N 4. P. 139 – 146 [in Russian].
- Schreiber G. D., Swink A. M., Godsey T. D. The chemical mechanism for Al^{3+} complexing with delphinidin: A model for the bluing of hydrangea sepals / *J. Inorg. Biochem.* 2010. Vol. 104. N 7. P. 732 – 739.
- Deineka L. A., Chulkov A. I., Deineka V. I., et al. Anthocyanins of cherry fruit and related plants / *Nauch. Vedom.* 2011. N 9. P. 367 – 373 [in Russian].
- Anikina N. S., Konovets N. S. Identification of high-quality wine materials and wines / *Vinogradar. Vinod. Sb. Nauch. Tr.* 2003. Special issue. P. 90 – 93 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-11-17

УДК (UDC) УДК 543.054;543.423

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ФЕРРОВОЛЬФРАМА, СИЛИКОКАЛЬЦИЯ И ФЕРРОБОРА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© **Инна Игоревна Черникова, Ульяна Александровна Остроухова,
Татьяна Николаевна Ермолаева**

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия; e-mail: nsonslso@yandex.ru

Статья поступила 4 августа 2017 г.

Разработаны способы микроволновой подготовки проб ферросплавов для последующего определения W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As и Sn в ферровольфраме; Si, Ca, Al и P в силикокальции и B, Al, Si, Cu и P в ферроборе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), позволяющие существенно сократить продолжительность анализа и повысить его рентабельность. Предложены составы кислотных смесей для разложения ферросплавов и режимы микроволнового нагрева, обеспечивающие полное переведение в раствор образцов, исключающие разгерметизацию автоклавов и позволяющие определять все нормируемые элементы. Правильность определения подтверждена путем анализа стандартных образцов и сопоставлением с результатами определения в соответствии с ГОСТ. Предложенные методики позволяют сократить продолжительность пробоподготовки до нескольких часов, а общее время анализа — в 9 – 18 раз.

Ключевые слова: ферровольфрам; силикокальций; ферробор; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

MICROWAVE SAMPLE PREPARATION IN ANALYSIS OF FERROTUNGSTEN, SILICOCALCIUM, AND FERROBORON BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© **Inna I. Chernikova, Ul'yana A. Ostroukhova, and Tat'yana N. Ermolaeva**

Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia; e-mail: nsonslso@yandex.ru

Submitted August 4, 2017.

We developed methods of microwave sample preparation of ferroalloys for subsequent determination of W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, and Sn in ferrotungsten; Si, Ca, Al, and P in silicocalcium and B, Al, Si, Cu and P in a ferrobore using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The developed methods provide significant shortening of the procedure and increase in the profitability of the analysis. Specified compositions of the acid mixtures for decomposition of ferroalloys and regimes of microwave heating provide complete conversion of the samples into the solution, exclude autoclave leakage and allow determination of all rated elements. Correctness of the determination is confirmed by analysis of standard samples and comparison with the results of the determination in accordance with GOST. The proposed methods shorten the duration of sample preparation to several hours and total time of analysis by 9 – 18 times.

Keywords: ferrotungsten; silicocalcium; ferrobore; microwave sample preparation; inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy.

Ферросплавы широко применяют в металлургии для легирования элементов, раскисления сталей, а также удаления растворенного кислорода из расплавленного металла. Ферровольфрам используют при легировании магнитных, жаропрочных и конструкционных сталей для увеличения их прочности, твердости и износостойкости

[1], силикокальций находит применение для раскисления и десульфурации расплавленных металлов, а также для графитизации чугуна [2], ферробором легируют и модифицируют стали и цветные сплавы в целях повышения пределов прочности и текучести, ударной вязкости, а также улучшения свариваемости нержавеющей ста-

лей [3]. Широкое применение ферросплавов обуславливает необходимость определения нормируемых ГОСТ элементов [4 – 6], как основных, так и примесных, которые могут оказывать негативное влияние на свойства стали.

В настоящее время для анализа исследуемых ферросплавов ГОСТ рекомендованы титриметрические, гравиметрические, фотометрические и атомно-абсорбционные методы [7 – 23], характеризующиеся значительной продолжительностью. Они включают многостадийную подготовку пробы, зачастую требующую разделения и маскирования мешающих компонентов, перевода аналита в нужную степень окисления или форму, удобную для определения. Достойную альтернативу стандартным методам представляет метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), который позволяет определять большое число элементов в широком диапазоне концентраций в пробах металлургического производства [24 – 27] и характеризуется экспрессностью и высокой прецизионностью [28].

Вследствие неоднородности состава ферросплавов перед анализом требуется их перевод в раствор. Именно эта стадия существенно увеличивает продолжительность анализа и ухудшает его метрологические характеристики из-за возможных потерь определяемых элементов. Кроме того, применяемые на практике в лабораториях металлургических предприятий стандартные методики ориентированы, как правило, на определение одного элемента, что учитывается при описании приемов перевода проб в раствор. Например, для разложения ферровольфрама при определении кремния и меди ГОСТ рекомендовано предварительное прокаливание пробы и растворение в смеси HCl и HNO_3 [8, 14], а для определения молибдена и мышьяка — сплавление с пероксидом натрия с последующим выщелачиванием [9, 12], что приводит к выпадению в осадок вольфрамовой кислоты и требует применения дополнительных реагентов. Для определения вольфрама, марганца, фосфора, олова в ферровольфраме и кальция, алюминия, фосфора в силикокальции пробу ферросплава растворяют в открытых платиновых чашках в смеси HF и HNO_3 при нагревании [7, 10, 11, 13, 16 – 18], что может приводить к потерям кремния в виде летучего соединения. Для определения кремния в силикокальции пробу сплавляют с KOH [15]. Данный процесс с последующим выщелачиванием отрицательно сказывается на скорости разложения пробы. Для разложения ферробора при определении меди и фосфора ГОСТ рекомендовано растворение пробы в смеси HNO_3 , HF и

HClO_4 в открытых системах [22, 23], что может быть причиной потерь бора и кремния в виде летучих соединений. Наиболее эффективный вариант разложения, используемый при определении бора, алюминия и кремния, — это сплавление пробы ферробора с пероксидом натрия [19 – 21], что может сопровождаться воспламенением сплава.

Таким образом, способы пробоподготовки ферросплавов для определения отдельных элементов требуют больших затрат времени и значительного количества реактивов, поэтому существует необходимость разработки универсального способа разложения исследуемых ферросплавов, исключающего потери и позволяющего определять все нормируемые элементы в пробе. Для интенсификации процесса разложения целесообразно проводить его в автоклавах при микроволновом (МВ) нагреве. Это исключает потери летучих компонентов, минимизирует объемы применяемых кислот, уменьшает количество внесенных загрязнений, а также существенно увеличивает скорость и полноту перевода образца в раствор.

Цель настоящей работы — разработка способов микроволновой подготовки проб ферровольфрама, силикокальция и ферробора для многоэлементного прецизионного анализа методом АЭС-ИСП.

В качестве объектов исследования выбраны следующие ферросплавы: ферровольфрам марок ФВ65 и ФВ70; силикокальций марок СК-15, СК-30 и проволока с наполнителем «силикокальций»; ферробор марки ФБ12. Для контроля правильности разработанных методик применяли ГСО Ф186 (состава ферровольфрама), Ф266 (состава силикокальция); Ф216 и Ф22в (состава ферробора).

В работе использовали азотную, плавиковую, соляную, хлорную (HCl) и борную (H_3BO_3) кислоты без предварительной очистки.

Разложение ферросплавов осуществляли с помощью микроволновой системы Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS (Италия) с 10 автоклавами высокого давления (HPR) — реакционными сосудами из тефлона внутреннего объема 100 см^3 с рабочим давлением 100 атм. Изменение температуры внутри автоклава контролировали с помощью оптоволоконного зонда АТС-400. Для надежной герметизации реакционных сосудов использовали динамометрический ключ.

Для деструкции проб ферросплавов в условиях МВ-нагрева необходимо составить реакционную смесь с применением минимального количества кислот малой плотности, обеспечивающую перевод в раствор при повышенных темпе-

ратуре и давлении всех нормируемых элементов пробы. Влияние состава кислотных смесей на полноту разложения проб ферросплавов исследовали с применением стандартных образцов ферросплавов ($m_n = 0,1000$ г) при температурах 100, 150 и 200 °С, визуальную контролируя полноту разложения проб и определяя в них нормируемые элементы методом АЭС-ИСП.

Для растворения ферровольфрама применяли смесь азотной и плавиковой кислот. Опытным путем установлено, что полное количественное переведение ферросплава в раствор происходит при использовании смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ в соотношении 2:1 при одностадийном нагреве автоклава до 95 °С со скоростью 23 °С/мин и выдерживании при максимальной температуре в течение 5 мин (табл. 1). Введение в смесь плавиковой кислоты препятствует выпадению осадка вольфрамовой кислоты при повышении температуры за счет образования фторидных комплексов вольфрама.

Ранее для разложения силикатных материалов рекомендована одностадийная обработка образцов смесью HCl , HF и H_3BO_3 в условиях микроволнового нагрева [29]. Образующаяся непосредственно в реакционном сосуде HBF_4 способствует удерживанию кремния в растворе и предотвращает выпадение в осадок фторидных комплексов кальция и алюминия. Поскольку силикокальций содержит значительные количества Si (более 50 % масс.) и Ca (более 15 % масс.), для полного переведения проб в раствор предложено изменить качественный и количественный состав кислотной смеси и температурно-временные параметры растворения. Экспериментально установлено, что для растворения производственных образцов силикокальция, характеризующихся высокой неоднородностью, необходимо дополнить реакционную смесь азотной кислотой. Лучшие результаты при деструкции SiCa получены при применении кислотной смеси следующего состава: 2 г H_3BO_3 , $\text{HCl} + \text{HF} + \text{HNO}_3$ (7:7:4). Разложение силикокальция при температуре 200 °С приводит к вскрытию автоклава из-за повышенного давления насыщенного пара, а при нагревании до 100 °С проба не разлагается полностью, поэтому осуществляли двухступенчатый нагрев автоклава до 140 °С с выдерживанием при максимальной температуре в течение 3 мин (см. табл. 1).

Поскольку ферробор содержит значительные количества не только бора, но также кремния и алюминия, в кислотную смесь для растворения включали HCl , HNO_3 , HF и HClO_4 (применение борной и фосфорной кислот исключено из-за необходимости определения бора и фосфора в ферросплаве). Использование указанной смеси в со-

отношении 1:1:1:1 позволяет полностью количественно перевести пробу ферробора в раствор при трехступенчатом нагреве автоклава до 195 °С и выдерживании при максимальной температуре в течение 6 мин (см. табл. 1).

При выборе параметров атомно-эмиссионного спектрометра оценили интенсивности линий Mg II 280,270 нм и Mg I 285,213 нм [30] при варьировании высокочастотной мощности от 750 до 1300 Вт и потока распылителя от 0,25 до 0,75 л/мин. Было установлено, что при мощности 1150 Вт и скорости потока распылителя 0,6 л/мин достигается уровень соотношения интенсивностей линий магния >10 , что свидетельствует о минимизации неспектральных матричных эффектов.

Аналитические линии определяемых элементов и линии внутреннего стандарта выбирали с учетом характера возбуждения спектральных линий (атомные/ионные), их интенсивности и отсутствия значимых спектральных наложений, которые выявляли при анализе водных растворов, содержащих определяемый элемент в минимальной концентрации, а матричные и сопутствующие элементы — в максимальной. Отмечены незначимые спектральные наложения линий железа 251,625, 324,739, 178,674, 396,114, 259,370 и 202,075 нм на линии определяемых элементов: Si 251,610, Cu 324,754, P 178,766, Al 396,152, Mn 259,373, Mo 202,030 нм. Использование современного атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) позволяет одновременно измерять интенсивности нескольких спектральных линий нормируемых элементов в исследуемом образце, что улучшает метрологические характеристики анализа и повышает надежность определения. Для улучшения правильности определения макрокомпонентов ферросплавов также использовали метод внутреннего стандарта. Изучили возможность использования иттрия и кадмия в качестве вну-

Таблица 1. Условия микроволнового нагрева при разложении проб ферровольфрама, силикокальция и ферробора

Ферросплав	Шаг	Продолжительность, мин		Температура, °С
		Нагрев	Выдержка при заданной температуре	
FeW	1	3	5	95
SiCa	1	2	3	75
	2	4	3	140
FeB	1	2	2	75
	2	2,5	2	140
	3	2,5	6	195

тренных стандартов. Элемент сравнения выбирали исходя из наименьшего значения среднеквадратичного отклонения при анализе ГСО методом АЭС-ИСП с учетом выбранных аналитических линий (табл. 2). Таким образом, при определении кальция и кремния в силикокальции, вольфрама в ферровольфраме, бора и алюминия в ферроборе рекомендовано в качестве внутреннего стандарта использовать кадмий.

При построении градуировочных характеристик для определения вольфрама, кальция, кремния, бора, алюминия, фосфора и меди использовали зависимость суммарной интенсивности двух аналитических линий от концентрации. Для остальных элементов применение такого приема приводило к уменьшению коэффициентов корреляции градуировочных функций, поэтому их строили по одной аналитической линии. Для построения градуировочных графиков в координатах $I_{\text{элемента}} - C$ (% масс.) или $I_{\text{элемента}}/I_{\text{Cd}} - C$ (% масс.) (табл. 3) методом варьирования навески использовали стандартные образцы Ф33а (состава ферровольфрама), Ф25б (состава силикокальция), Ф21а и Ф22б (состава ферробора).

Значения коэффициентов корреляции градуировочных функций для всех определяемых элементов ($r \geq 0,997$) свидетельствуют о линейном характере зависимости при разбавлении пробы 1:500 для ферровольфрама, 1:1000 для силикокальция и ферробора (см. табл. 3).

Правильность определения элементов проверяли путем анализа ГСО исследуемых ферросплавов. Сопоставление табличных и рассчитанных коэффициентов Стьюдента не выявило значимых различий между аттестованными и найденными значениями (табл. 4). Значения относительного стандартного отклонения s_r (0,01 – 0,06) свидетельствуют об отсутствии потерь при микроволновой подготовке проб ферросплавов.

Правильность определения элементов проверяли путем анализа ГСО исследуемых ферросплавов. Сопоставление табличных и рассчитанных коэффициентов Стьюдента не выявило значимых различий между аттестованными и найденными значениями (табл. 4). Значения относительного стандартного отклонения s_r (0,01 – 0,06) свидетельствуют об отсутствии потерь при микроволновой подготовке проб ферросплавов.

Таблица 2. Значения среднеквадратичного отклонения при определении макрокомпонентов в ГСО методом АЭС-ИСП при использовании различных внутренних стандартов

Внутренний стандарт	Ферровольфрам		Силикокальций				Ферробор			
	W 207,9 нм	W 265,7 нм	Ca 315,8 нм	Ca 318,1 нм	Si 212,4 нм	Si 251,6 нм	B 208,8 нм	B 208,9 нм	Al 309,2 нм	Al 396,1 нм
—	0,0122	0,0098	0,0043	0,0036	0,0039	0,0092	0,0283	0,0275	0,0180	0,0182
Cd	0,0005	0,0022	0,0039	0,0025	0,0023	0,0035	0,0014	0,0020	0,0084	0,0029
Y	0,0046	0,0103	0,0051	0,0094	0,0367	0,0128	0,0095	0,0103	0,0099	0,0075

Таблица 3. Условия АЭС-ИСП анализа проб ферросплавов

Элемент	Объект анализа	Длины волн аналитических линий, нм	Коэффициенты градуировочной зависимости		Линейный динамический диапазон	Коэффициент корреляции
			<i>b</i>	<i>a</i>		
<i>I</i> _{элемента} / <i>I</i> _{Cd} = <i>bC</i> + <i>a</i>						
W	FeW	207,911; 265,738	0,042	0,021	0 – 78,10	0,999
Ca	SiCa	315,887; 318,128	2,348	–0,639	0 – 41,00	0,997
Si	SiCa	212,412; 251,611	0,703	0,487	0 – 77,25	0,999
B	FeB	208,893; 208,959	0,113	0,020	0 – 20,9	0,999
Al	FeB	309,271; 396,152	4,662	0,359	0 – 9,493	0,999
<i>I</i> _{элемента} = <i>bC</i> + <i>a</i>						
Si	FeW	212,412; 251,611	2206	13,01	0 – 0,71	0,999
	FeB	212,412; 251,611	7370	951,4	0 – 9,581	0,999
P	FeW	177,495; 178,766	504,7	1,127	0 – 0,053	0,999
	SiCa	177,495; 178,766	170,7	0,116	0 – 0,02	0,999
	FeB	177,495; 178,766	214,9	0,740	0 – 0,023	0,998
Al	SiCa	308,215; 309,271	570,4	71,95	0 – 1,32	0,998
Cu	FeW	324,754; 327,396	6411	–6,143	0 – 0,14	0,999
	FeB	327,396	24 049	49,47	0 – 4,136	0,999
Mo	FeW	202,030	1767	–87,76	0 – 5,12	0,998
Mn		259,373	8639	224,9	0 – 1,04	0,999
As		189,042	1627	0,673	0 – 0,056	0,998
Sn		189,989	360,6	0,195	0 – 0,047	0,999

Методики АЭС-ИСП анализа с микроволновой пробоподготовкой апробированы при анализе производственных образцов ферросплавов. Результаты определения нормируемых элементов по разработанным методикам сопоставлены с данными, полученными стандартными методами. Сравнение дисперсий с применением критерия Фишера не показало значимых расхождений, что свидетельствует о случайном характере различия в воспроизводимости стандартных и разработанных методик. При проверке правильности определения по модифицированному тесту Стьюдента установлены равнозначность полученных данных и отсутствие систематической погрешности (табл. 5).

Как видно из приведенных результатов (см. табл. 4, 5), разработанные способы микроволнового разложения и анализа ферросплавов методом АЭС-ИСП характеризуются хорошими метрологическими показателями, сопоставимыми со стандартными методиками, и позволяют проводить одновременное определение всех нормируемых элементов в пробе. Кроме того, применение разработанных методик приводит к сокращению перечня и объема применяемых реактивов, значительному уменьшению продолжительности пробоподготовки (до 3 – 5 ч) и суммарного времени анализа ферровольфрама в 18 раз, силикокальция — в 9 раз, ферробора — в 10 раз по сравнению с используемыми в настоящее время методиками.

Таким образом, разработанные методики АЭС-ИСП анализа ферросплавов после микроволнового разложения проб в автоклавах, характеризующиеся высокой прецизионностью и правильностью, могут быть рекомендованы для определения W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As и Sn в ферровольфраме, Si, Ca, Al и P в силикокальции и В, Al, Si, Cu и P в ферроборе.

ЛИТЕРАТУРА

1. ООО РФНК. Рудная ферроникелевая компания. URL: <http://www.rfnk.ru/products/ferrovolftram> (дата обращения 4.08.17).
2. Megabook. Мегаэнциклопедия Кирилла и Мефодия. URL: <http://megabook.ru/article/Графитизация> (дата обращения 4.08.17).
3. Отраслевой портал Черной металлургии России. URL: <http://www.russianmet.ru/materials/ferrospлав/Ferrobor.html> (дата обращения 4.08.17).
4. ГОСТ 17293–93. Ферровольфрам. Технические требования и условия поставки. — М.: Изд-во стандартов, 1995. — 12 с.
5. ГОСТ 4762–71. Силикокальций. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 5 с.
6. ГОСТ 14848–69. Ферробор. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 4 с.
7. ГОСТ 14638.1–81. Ферровольфрам. Метод определения вольфрама. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 16 с.
8. ГОСТ 14638.4–81. Ферровольфрам. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 6 с.

Таблица 4. Результаты анализа ГСО ферросплавов ($n = 11$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,23$)

ГСО	Элемент	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
		Аттестованное	Найденное		
Ферровольфрам					
Ф186	W	74,7	$74,6 \pm 0,2$	0,004	1,39
	Si	0,35	$0,35 \pm 0,01$	0,04	0,73
	Mn	0,095	$0,096 \pm 0,001$	0,02	2,15
	P	0,042	$0,041 \pm 0,001$	0,04	1,48
	Cu	0,105	$0,104 \pm 0,002$	0,03	0,62
	Mo	0,56	$0,57 \pm 0,01$	0,03	1,87
	As	0,028	$0,029 \pm 0,001$	0,05	1,44
	Sn	0,038	$0,039 \pm 0,001$	0,04	1,24
Силикокальций					
Ф266	Ca	29,9	$29,8 \pm 0,1$	0,005	1,34
	Si	59,5	$59,4 \pm 0,2$	0,004	0,88
	P	0,024	$0,024 \pm 0,001$	0,06	0,45
	Al	1,52	$1,54 \pm 0,06$	0,06	0,92
Ферробор					
Ф216	B	20,91	$20,83 \pm 0,12$	0,009	1,77
	Al	1,546	$1,582 \pm 0,06$	0,06	2,21
	Si	0,73	$0,71 \pm 0,03$	0,06	2,21
	Cu	0,012	$0,012 \pm 0,001$	0,06	0,66
	P	0,0119	$0,0121 \pm 0,0005$	0,06	1,33
Ф22В	B	8,95	$8,98 \pm 0,05$	0,009	1,99
	Al	7,78	$7,82 \pm 0,09$	0,02	1,47
	Si	7,82	$7,76 \pm 0,10$	0,02	1,99
	Cu	3,43	$0,021 \pm 0,001$	0,06	1,11
	P	0,021	$3,40 \pm 0,05$	0,02	1,99

9. ГОСТ 14638.8–84. Ферровольфрам. Метод определения молибдена. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 7 с.
10. ГОСТ 14638.5–81. Ферровольфрам. Метод определения марганца. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 6 с.
11. ГОСТ 14638.3–81. Ферровольфрам. Метод определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 8 с.
12. ГОСТ 14638.15–84. Ферровольфрам. Метод определения мышьяка. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 12 с.
13. ГОСТ 14638.13–84. Ферровольфрам. Метод определения олова. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 11 с.
14. ГОСТ 14638.9–84. Ферровольфрам. Метод определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 11 с.
15. ГОСТ 14858.4–91. Силикокальций. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 6 с.
16. ГОСТ 14858.6–91. Силикокальций. Метод определения кальция. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 5 с.
17. ГОСТ 14858.7–91. Силикокальций. Методы определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 9 с.
18. ГОСТ 14858.3–81. Силикокальций. Метод определения содержания фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 3 с.
19. ГОСТ 14021.1–78. Ферробор. Методы определения бора. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 6 с.
20. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Методы определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 7 с.
21. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Методы определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 5 с.
22. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Метод определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 6 с.

Таблица 5. Результаты определения элементов в FeW, SiCa и FeV стандартными методами по ГОСТ и по разработанным методикам ($P = 0,95$; $n = 11$; $t_{\text{табл}} = 2,23$; $F_{\text{табл}} = 2,98$)

Объект исследования	Стандартный метод		АЭС-ИСП		$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
	$x \pm \Delta$, % масс.	s_r	$x \pm \Delta$, % масс.	s_r		
Вольфрам						
ФВ65	$71,7 \pm 0,3$	0,007	$71,3 \pm 0,2$	0,005	1,78	1,77
ФВ70	$73,2 \pm 0,2$	0,005	$73,4 \pm 0,2$	0,004	1,32	1,71
Кальций						
СК15	$21,4 \pm 0,1$	0,005	$21,3 \pm 0,1$	0,005	1,23	1,97
СК30	$31,0 \pm 0,2$	0,007	$30,9 \pm 0,1$	0,006	1,49	1,97
Наполнитель	$27,1 \pm 0,3$	0,01	$26,9 \pm 0,2$	0,009	2,36	0,85
Кремний						
ФВ65	$0,50 \pm 0,03$	0,09	$0,47 \pm 0,02$	0,07	2,24	1,87
ФВ70	$0,45 \pm 0,02$	0,07	$0,45 \pm 0,01$	0,06	1,13	0,21
СК15	$51,6 \pm 0,2$	0,006	$51,3 \pm 0,2$	0,006	1,11	0,24
СК30	$57,5 \pm 0,2$	0,006	$57,3 \pm 0,2$	0,005	1,11	1,90
Наполнитель	$54,9 \pm 0,4$	0,009	$55,3 \pm 0,3$	0,007	1,59	1,28
ФБ12	$3,42 \pm 0,04$	0,02	$3,47 \pm 0,05$	0,02	1,56	1,74
Бор						
ФБ12	$12,6 \pm 0,2$	0,02	$12,5 \pm 0,2$	0,02	1,11	0,81
Фосфор						
ФВ65	$0,034 \pm 0,002$	0,09	$0,033 \pm 0,001$	0,06	2,41	0,79
ФВ70	$0,035 \pm 0,001$	0,03	$0,034 \pm 0,001$	0,02	1,89	1,76
СК15	$0,012 \pm 0,001$	0,09	$0,011 \pm 0,001$	0,09	1,03	1,89
СК30	$0,044 \pm 0,003$	0,09	$0,041 \pm 0,002$	0,07	2,56	1,92
Наполнитель	$0,043 \pm 0,002$	0,06	$0,041 \pm 0,001$	0,05	1,32	1,97
ФБ12	$0,025 \pm 0,001$	0,06	$0,024 \pm 0,001$	0,06	1,23	1,65
Алюминий						
СК15	$0,70 \pm 0,04$	0,08	$0,68 \pm 0,06$	0,06	2,15	1,03
СК30	$2,01 \pm 0,04$	0,03	$1,99 \pm 0,03$	0,02	1,23	0,62
Наполнитель	$1,99 \pm 0,06$	0,04	$2,01 \pm 0,04$	0,03	1,59	0,53
ФБ12	$4,52 \pm 0,07$	0,02	$4,58 \pm 0,09$	0,03	1,65	1,17
Медь						
ФВ65	$0,093 \pm 0,002$	0,03	$0,095 \pm 0,001$	0,02	2,34	1,83
ФВ70	$0,037 \pm 0,001$	0,05	$0,039 \pm 0,001$	0,05	1,05	1,98
ФБ12	$0,81 \pm 0,03$	0,06	$0,82 \pm 0,02$	0,04	2,25	0,62
Молибден						
ФВ65	$0,045 \pm 0,002$	0,07	$0,046 \pm 0,002$	0,06	1,17	0,26
ФВ70	$0,024 \pm 0,001$	0,06	$0,025 \pm 0,001$	0,04	1,50	1,96
Марганец						
ФВ65	$0,61 \pm 0,02$	0,05	$0,59 \pm 0,02$	0,06	1,25	1,46
ФВ70	$0,37 \pm 0,01$	0,03	$0,38 \pm 0,01$	0,02	1,23	1,80
Мышьяк						
ФВ65	$0,038 \pm 0,001$	0,04	$0,036 \pm 0,002$	0,06	2,23	1,96
ФВ70	$0,042 \pm 0,001$	0,03	$0,041 \pm 0,001$	0,03	1,25	1,51
Олово						
ФВ65	$0,033 \pm 0,002$	0,07	$0,032 \pm 0,001$	0,05	2,25	1,36
ФВ70	$0,019 \pm 0,001$	0,04	$0,019 \pm 0,001$	0,05	1,94	0,51

Примечание. В ферровольфраме W и Si определяли гравиметрическим [8, 9], Mo, Mn, P, As, Sn — фотометрическим [10 – 14], Cu — атомно-абсорбционными методами [15]; в силикокальции Si определяли гравиметрическим [16], Ca, Al — титриметрическим [17, 18], P — фотометрическим [19] методами; в ферроборе B, Al определяли титриметрическим [20, 21], Si — гравиметрическим [22], P — фотометрическим [23], Cu — атомно-абсорбционными методами [24].

23. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Методы определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 5 с.
24. **Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Дворецков Р. М.** Определение кремния в никелевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Труды ВИАМ. 2015. № 12. С. 55 – 60.
25. **Тормышева Е. А., Смирнова Е. В., Ермолаева Т. Н.** Определение оксидов железа (III), кальция и алюминия в магнезиальных огнеупорах методом АЭС с ИСП в условиях микроволнового разложения пробы / Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2010. № 1. С. 51 – 55.
26. **Черникова И. И., Томила Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н.** Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 12 – 17.
27. **Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н.** Определение бора в высокоглиноземистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 3 – 6.
28. **Fairman B., Hinds M. W., Nelms S. M.** Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. N 15. P 1606 – 1631.
29. **Корсакова Н. В., Торопченова Е. С., Кригман Л. В. и др.** Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 23 – 27.
30. **Mermet J. M.** Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / Anal. Chim. Acta. 1991. Vol. 250. P 85 – 94.
12. RF State Standard GOST 14638.15–84. Method for the determination of arsenic. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 12 p. [in Russian].
13. RF State Standard GOST 14638.13–84. Method for determination of tin. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 11 p. [in Russian].
14. RF State Standard GOST 14638.9–84. Method for determination of copper. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 11 p. [in Russian].
15. RF State Standard GOST 14858.4–91. Method for the determination of silicon. — Moscow: Izd. standartov, 1991. — 6 p. [in Russian].
16. RF State Standard GOST 14858.6–91. Method for the determination of calcium. — Moscow: Izd. standartov, 1991. — 5 p. [in Russian].
17. RF State Standard GOST 14858.7–91. Methods for determination of aluminum. — Moscow: Izd. standartov, 1991. — 9 p. [in Russian].
18. RF State Standard GOST 14858.3–81. Method for determination of phosphorus. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 3 p. [in Russian].
19. RF State Standard GOST 14021.1–78. Methods for determination of boron. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 6 p. [in Russian].
20. RF State Standard GOST 14021.8–78. Methods for determination of aluminum. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 7 p. [in Russian].
21. RF State Standard GOST 14021.8–78. Methods for determination of silicon. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 5 p. [in Russian].
22. RF State Standard GOST 14021.8–78. Method for determination of phosphorus. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 6 p. [in Russian].
23. RF State Standard GOST 14021.8–78. Methods for determination of copper. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 5 p. [in Russian].
24. **Karachevtsev F. N., Zagvozdskina T. N., Dvoretzskov R. M.** Determination of silicon in nickel alloys by ICP-AES combined with microwave preparation / Trudy VIAM. 2015. N 12. P 55 – 60 [in Russian].
25. **Tormysheva E. A., Smirnova E. V., Ermolaeva T. N.** Determination of iron (III) oxide, calcium and aluminum oxides in magnesian refractories by ICP-AES under microwave preparation / Vestnik VGU. Ser. Khim. Biol. Farm. 2010. N 1. P. 51 – 55 [in Russian].
26. **Chernikova I. I., Tomilina E. A., Kukina V. A., Ermolaeva T. N.** Optimization of microwave sample preparation in ICP-AES analysis of ferrovandium and ferrowniobium / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 2. P. 12 – 17 [in Russian].
27. **Nerobeeva I. V., Ermolaeva T. N.** Determination of B in a high-silica semiproduct using a method of atomic-emission spectroscopy with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P. 3 – 6 [in Russian].
28. **Fairman B., Hinds M. W., Nelms S. M.** Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. N 15. P 1606 – 1631.
29. **Korsakova N. V., Toropchenova E. S., Krigman L. V., et al.** Analysis of silicate materials using microwave sampling / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 4. P. 23 – 27 [in Russian].
30. **Mermet J. M.** Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / Anal. Chim. Acta. 1991. Vol. 250. P 85 – 94.

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-18-23

УДК (UDC) 543.054:543.635.32

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ МАСЛА С РАДИКАЛАМИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫЕ ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ: МАСЛО МОМОРДИКИ КОХИНХИНСКОЙ

© Виктор Иванович Дейнека, Ань Нгуен Ван,
Людмила Александровна Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Россия;
e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Статья поступила 29 марта 2017 г.

Предложен способ пробоподготовки масла семян момордики кохинхинской (*Momordica cochinchinensis*), учитывающий высокую химическую лабильность соединений, содержащих сопряженные С=С-связи. Способ включает экстракцию при комнатной температуре и очистку методом твердофазной экстракции (ТФЭ). Для экстракции масла из семян можно воспользоваться *n*-гексаном. В таком случае экстракт может быть непосредственно очищен сорбцией на насадочных картриджах, заполненных силикагелем. Однако перед очисткой необходимо убедиться в отсутствии каталитической активности сорбента по отношению к лабильным сопряженным триеновым соединениям. Установлено, что при сорбции на силикагеле некоторых коммерческих марок вещества, содержащиеся в масле, могут быстро разрушиться. При использовании предложенного способа масляность семян была оценена на уровне 53 %, и после очистки было получено прозрачное масло с коэффициентом преломления 1,503, типичным для масел с высоким содержанием ненасыщенных соединений. Методом обращенно-фазовой ВЭЖХ установлено, что масло имеет тот же набор триацилглицеринов (ТАГ), что и масло момордики другого вида — момордики харанция (*M. charantia*), и содержит ди- α -элеостеарат-стеарат в качестве основного компонента ($47,9 \pm 0,5$ моль %). Каждый из триацилглицеринов имеет изомер, в котором радикал β -элеостеариновой кислоты заменяет один радикал α -элеостеариновой кислоты. Жирнокислотный состав масла, рассчитанный по составу ТАГ, следующий: $62,1 \pm 0,3$ % суммы элеостеариновых, $11,2 \pm 0,3$ % линолевой, $5,5 \pm 0,2$ % олеиновой, $1,5 \pm 0,2$ % пальмитиновой и $19,7 \pm 0,4$ % стеариновой кислот.

Ключевые слова: пробоподготовка; твердофазная экстракция; растительные масла; *Momordica cochinchinensis*; кислоты с сопряженными двойными связями; ВЭЖХ.

FEATURES OF SAMPLE PREPARATION FOR ANALYSIS OF SEED OIL WITH CONJUGATE FATTY ACIDS: *Momordica cochinchinensis* SEED OIL

© Victor I. Deineka, Nguen Van Ahn, Ludmila A. Deineka

Belgorod State National Research University, Belgorod Russia; e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Submitted March 29, 2017.

A method of gac (*Momordica cochinchinensis*) seed oil sample preparation is proposed with allowance for high chemical lability of the compounds containing conjugated C=C-bonds. The method includes extraction at room temperature and purification by solid-phase extraction (SPE), *n*-hexane being a convenient solvent for oil extraction from seeds and the extract can be directly purified by oil sorption on the syringe (packed)cartridges filled with silica gel. However, before cleaning, it is necessary to verify the absence of catalytic activity of the sorbent towards chemically labile conjugated trienoic compounds. It has been shown that some commercial grades of silica gel can quickly disintegrate the oil. Using the developed method we obtained transparent seed oil with a refractive index of 1.503 typical for highly unsaturated oils, the oil content of seeds being 53%. Data of reversed-phase HPLC revealed the same set of triacylglycerols (TAG) characteristic of another *Momordica* species bitter melon (*M. charantia*) and contains di- α -eleostearate-stearate as a main component (47.9 ± 0.5 mol. %), each of triacylglycerol set has isomers wherein the radical of α -eleostearic acid is replaced by radical of α -eleostearic acid. Fatty acid composition of the oil, calculated from TAG composition contains: $62.1 \pm 0.3\%$ eleostearic acids, $11.2 \pm 0.3\%$ linoleic, $5.5 \pm 0.2\%$ oleic, $1.5 \pm 0.2\%$ palmitic and $19.7 \pm 0.4\%$ stearic acids.

Keywords: sample preparation; solid phase extraction; vegetable oil; *Momordica cochinchinensis*; acids with conjugated double bonds; HPLC.

Масла, образованные жирными кислотами с сопряженными двойными связями, представляют большой интерес как в фармакологии (в качестве активных ингредиентов различного назначения [1, 2]), так и в лакокрасочной промышленности (в качестве пленкообразующих веществ [3]). Но соединения с сопряженными двойными связями обладают высокой химической активностью, легко вступая в ряд превращений. Этим можно объяснить тот факт, что по данным ряда публикаций [4, 5] α -элеостеариновую кислоту (9с,11т,13т-октадекатриеновую кислоту) не обнаружили в масле косточек вишни. Ее потерю можно объяснить разрушением при получении метиловых эфиров для последующего определения продуктов метилирования методом газовой хроматографии. О масштабе такой потери можно судить по данным о том, что содержание α -элеостеариновой кислоты (ЭСК) в масле косточек вишен может превышать 15 % [6].

Как при отжиме масел, так и при его экстракционном выделении из исходного сырья получают сложную смесь веществ. Среди них могут быть и вещества, ухудшающие качество масла, и вещества, мешающие последующему определению основных компонентов. Поэтому для получения качественного масла используют различные методы его очистки.

Сорбционная очистка путем твердофазной экстракции [7] может быть простым и быстрым способом пробоподготовки образцов перед анализом методом ВЭЖХ. Если в качестве сорбента использовать силикагель, то триацилглицерины (ТАГ), содержащие три сложноэфирные группировки, могут быть отделены от менее полярных соединений, а также от более полярных — диацилглицеринов, свободных кислот [8] и фосфолипидов. Но по нашему опыту полиеновые соединения (например, каротиноиды) при сорбции на силикагелях некоторых торговых марок быстро разрушаются. Поэтому необходим предварительный контроль активности силикагеля по отношению к сорбируемому материалу.

Цель настоящей работы — разработка методов выделения и очистки масла семян *Momordica cochinchinensis* (момордики кохинхинской, — популярного во Вьетнаме растения) и определение жирнокислотного и видового состава его триацилглицеринов. Растение было выбрано по той причине, что в единственном доступном для нас обстоятельном исследовании [9] сопряженные триеновые кислоты в масле семян этого растения не были обнаружены вообще, хотя публикаций о высоком содержании ЭСК в масле семян момордики другого вида — момордики харанция (*M. charantia*) — много [10]. Поэтому в настоящей работе акцент сделан на пробоподготовке —

экстракции и очистке, которые должны быть выполнены так, чтобы не возникло нежелательных артефактов.

Семена момордики кохинхинской были доставлены из Вьетнама (окрестности Ханоя, урожай 2015 г.), семена момордики харанция получили из растений, выращенных в Белгороде.

Масла из измельченных семян экстрагировали тремя растворителями различной полярности, для оценки которой использовали предложенный Снайдером [11] параметр P' : неполярным n -гексаном ($P' = 0,1$), смесью n -гексана со среднеполярным дихлорметаном ($P' = 3,1$) в соотношении 1:1 по объему и полярным ацетоном ($P' = 5,1$).

Для предотвращения разрушения сопряженных полиеновых соединений экстракцию проводили без нагревания. К навеске размолотых в фарфоровой ступке семян массой $2,0 \pm 0,1$ г добавляли 10 мл растворителя, тщательно растирали фарфоровым пестиком, после отстаивания экстракт отделяли от осадка при помощи шприца. К остатку добавляли новую порцию растворителя, и все последовательные экстракты объединяли в одной колбе. Полноту экстракции контролировали спектрофотометрическим методом — до прозрачности последнего экстракта при 274 нм ($A < 0,02$).

Массу экстрагированного масла определяли гравиметрическим способом после отгонки растворителя из объединенного экстракта при помощи вакуумного ротационного испарителя при температуре термостата 35 °С.

Твердофазную очистку масла выполняли на насадочных картриджах ДИАПАК С (Био-ХимМак СТ, Москва). Предварительно через насадку пропускали 6 мл n -гексана, а затем — 20 мл раствора масла в n -гексане с концентрацией ~10 мг/мл. Масло десорбировали с силикагеля дихлорметаном (порциями по 1 мл); растворитель удаляли с помощью вакуумного ротационного испарителя.

Для оценки сохранности масла в сорбированном состоянии вначале из очищенного масла момордики выделили основной компонент триацилглицеринового комплекса (ди- α -элеостеарат-стеарат, α -Э₂С) в условиях полупрепаративной хроматографии. Для этого использовали хроматограф Shimadzu LC20 с хроматографической колонкой 250 × 10 мм SUPELCOSIL™ LC-18,5 мкм и спектрофотометрическим детектором ($\lambda = 270$ нм). В качестве подвижной фазы использовали смесь пропанола-2 и ацетона в объемном отношении 1:1.

Из полученного образца приготовили раствор α -Э₂С в n -гексане (3,0 мг/мл) и по 1 мл полученного раствора перенесли в вials, добавив по 0,2 г сорбента. В течение заданного времени

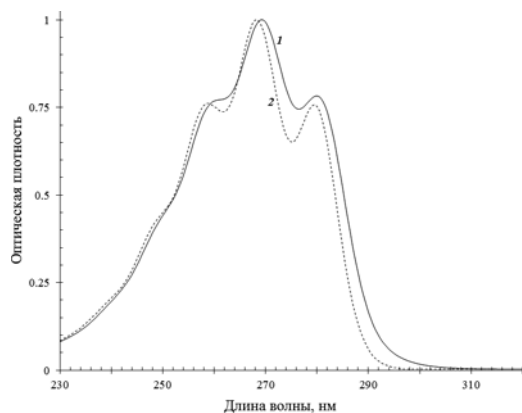


Рис. 1. Спектр экстракта масла момордики кохинхинской: 1 — спектр основных компонентов; 2 — спектр веществ, изомерных основным

смесь периодически встряхивали при комнатной температуре вне доступа прямого солнечного света, затем сорбент отделяли от раствора, сорбат экстрагировали ацетоном (растворитель удаляли с помощью вакуумного ротационного испарителя) и остаток растворяли в подвижной фазе для ВЭЖХ определения.

Для анализа масел методом обращенно-фазовой ВЭЖХ использовали хроматограф Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором и колонкой 250×4 мм Kromasil 100-5C18 ($\lambda = 274$ нм). В качестве подвижной фазы применяли смесь пропанола-2 и ацетонитрила в объемном отношении 2:3 (1 мл/мин), температура термостата колонки — 25°C .

Отличительной особенностью спектров поглощения сопряженных полиеновых соединений является их электронно-колебательная структура [12], полосы в которой соответствуют переходам электрона из основного колебательного состояния основного электронного состояния вследствие «вертикальности» (т. е. запаздывания изменения ядерной конфигурации при изменении электронного состояния) переходов на несколько различных колебательных состояний первого возбужденного электронного состояния. Именно такого типа спектры были получены нами для масла момордики кохинхинской (рис. 1).

В спектре (см. рис. 1) отчетливо видны три максимума при $\lambda = 282$, 271 и 263 (плечо) нм (в смеси ацетонитрила и пропанола-2 в объемном отношении 70:30). При этом положение самого длинноволнового максимума (282 нм) свидетельствует о присутствии веществ с тремя сопряженными $\text{C}=\text{C}$ -связями [13]. Сравнение спектра этого масла со спектром масла момордики харанция показало их сходство, что свидетельствует в пользу присутствия в масле именно α -элеостеариновой кислоты.

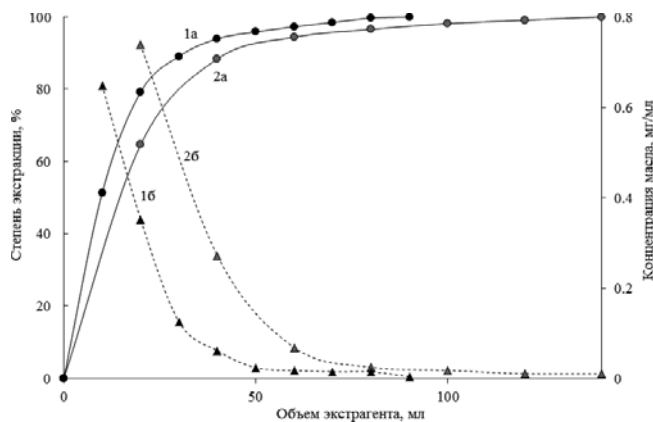


Рис. 2. Зависимость степени экстракции (а) и концентрации масла семян момордики кохинхинской (б) от объема экстрагента (n -гексана): 1 — при экстракции порциями по 10 мл; 2 — 20 мл

Контроль экстракции масла. Из-за высокой химической лабильности сопряженных полиеновых соединений экстракция кипящим растворителем в аппарате Сокслета исключена, поэтому в работе использовали экстракцию растворителями из измельченных семян при комнатной температуре.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что экстракция порциями по 10 мл n -гексана немного удобнее экстракции порциями по 20 мл: для извлечения 97 % масла из семян необходимо провести четыре экстракции порциями по 20 мл (суммарный объем экстрагента — 80 мл) или шесть экстракций порциями по 10 мл (60 мл). Экспериментально было установлено, что замена n -гексана на его смеси с метилхлоридом, пропанолом-2 или ацетоном практически не влияла на степень извлечения масла из семян. Значения масляности семян, найденные по экстракции n -гексаном и его смесью с метилхлоридом, оказались статистически неразличимы: $53,0 \pm 1,0$ и $52,8 \pm 0,5$ % соответственно ($n = 3$; $P = 95$ %). Коэффициент преломления полученного масла составил $1,503 \pm 0,001$ ($n = 6$; $P = 95$ %), что свидетельствует о его высокой ненасыщенности и несколько превышает этот показатель для масла семян момордики харанция [13].

Контроль каталитической активности сорбента. О необходимости очистки масла момордики от сопутствующих примесей свидетельствует тот экспериментальный факт, что в образце неочищенного экстракта, хранившемся в бытовом холодильнике в течение нескольких месяцев, степень разрушения триацилглицеринов превысила 50 %.

В целях проверки применимости силикагеля для твердофазной экстракции масла превращение индивидуально выделенного ди- α -элеостеарат-стеарата контролировали методом ВЭЖХ (рис. 3).

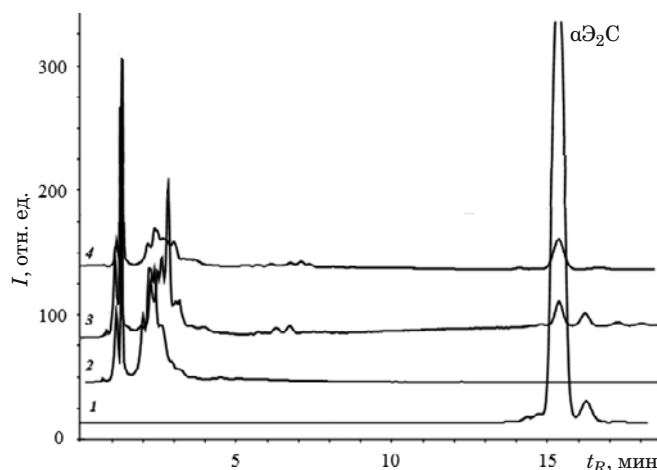


Рис. 3. Хроматограммы исходного ди- α -элеостеарата (1) и десорбированного после ТФЭ через 2 суток с силикагелем различных марок: 2 — КСМГ; 3 — КСКГ; 4 — ДИАПАК С (БиоХимМак СТ, Москва)

По приведенным на рис. 3 хроматограммам видно, что исходный образец содержал 95,5 % $\alpha\text{-Э}_2\text{С}$ и 4,5 % изомеров (хроматограмма 1), но при контакте с силикагелем марки КСМГ в течение двух суток (хроматограмма 2) эти соединения полностью разрушились. На силикагеле марки КСКГ (хроматограмма 3) степень превращения исходных триацилглицеринов составила $88 \pm 3\%$ (для трех параллельных наблюдений). Более того, на силикагеле, использованном для заполнения концентрирующих насадочных картриджей ДИАПАК С (БиоХимМак СТ, Москва), за это же время разрушение также примерно столь же велико ($82 \pm 5\%$, хроматограмма 4).

Мы исследовали возможность использования указанных выше картриджей при меньшем времени контакта. При этом было установлено, что за время порядка 0,5 – 1,0 ч степень превращения $\alpha\text{-Э}_2\text{С}$ составляет 0,3 – 0,9 %. Следовательно, патроны ДИАПАК С можно использовать для твердофазной очистки масел с радикалами октадекатриеновых кислот, но время контакта образца с сорбентом не должно превышать 1 ч.

Твердофазная очистка масла на насадочных картриджах. Для твердофазной очистки раствор масла в *n*-гексане с концентрацией 10 мг/мл пропускали через насадочный картридж порциями по 1 мл, определяя концентрацию масла спектрофотометрическим (или — для суммы — гравиметрическим) методом. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Из представленных данных следует, что практически без проскока может быть сорбировано 10 мл раствора масла в *n*-гексане. Для рекстракции масла в работе использовали дихлорметан (порциями по 1 мл), контролируя элюат спектрофотометрическим и хроматографическим методами. Оказалось, что для практически пол-

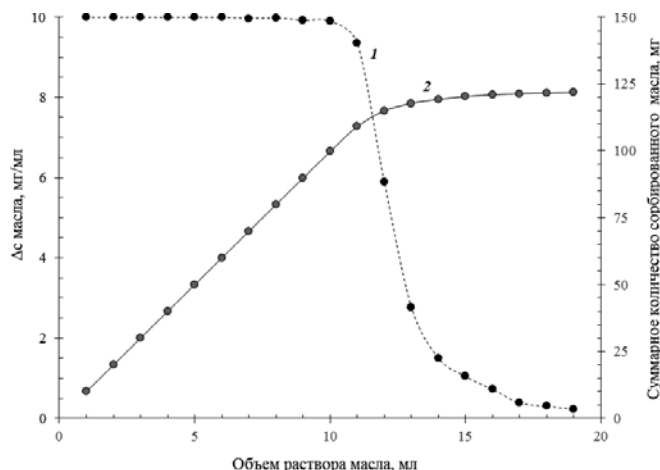


Рис. 4. Зависимость параметров сорбции от объема раствора масла на насадочном картридже ДИАПАК С: 1 — уменьшение концентрации масла в элюате; 2 — суммарное количество сорбированного масла, мг/картридж

ной десорбции масла достаточно использовать 4 мл растворителя.

Растворитель из полученного элюата удаляли с помощью вакуумного ротационного испарителя, получая прозрачное, не содержащее твердых включений масло. В то же время сложная гетерогенная смесь образовывалась при удалении растворителя из первичного экстракта.

При твердофазной очистке из 122 ± 5 мг неочищенного масла было получено 108 ± 5 мг очищенного масла, т. е. в масле содержалось около 12 % более липофильных (по сравнению с триацилглицеринами) примесей, и выход масла составил немногим более 88 %.

Отметим, что предельная сорбция картриджей по маслу момордики была оценена на уровне 120 мг/картридж.

Определение видового состава триацилглицеринов. Для определения видового состава масла использовали неводный вариант обращенно-фазовой ВЭЖХ с элюентами системы «ацетонитрил — пропанол-2». Видовой состав триацилглицеринов рассчитывали по инкрементному подходу [14], а количественные данные — по площадям пиков с поправкой на число радикалов α -элеостеариновой кислоты в соединении. Представленная на рис. 5 хроматограмма показывает, что масла двух видов момордики (кохинхинской и харанция) содержат одни и те же компоненты, но в несколько различающихся соотношениях.

Состав триацилглицеринов масла семян момордики кохинхинской: Э_3 — $6,7 \pm 0,2$; $\text{Э}_2\text{Л}$ — $9,1 \pm 0,3$; $\text{Э}_2\text{О}$ — $4,0 \pm 0,3$; $\text{Э}_2\text{П}$ — $4,6 \pm 0,5$; $\text{Э}_1\text{О}$ — $3,8 \pm 0,3$; $\text{Э}_2\text{С}$ — $47,9 \pm 0,7$ и $\text{Э}_1\text{С}$ — $11,2 \pm 0,6\%$ мол. ($n = 5$; $P = 0,95$). Триацилглицерины (ТАГ) обозначали принятым для химии масел способом, указывая радикалы кислот, образовавших соединение (без диффе-

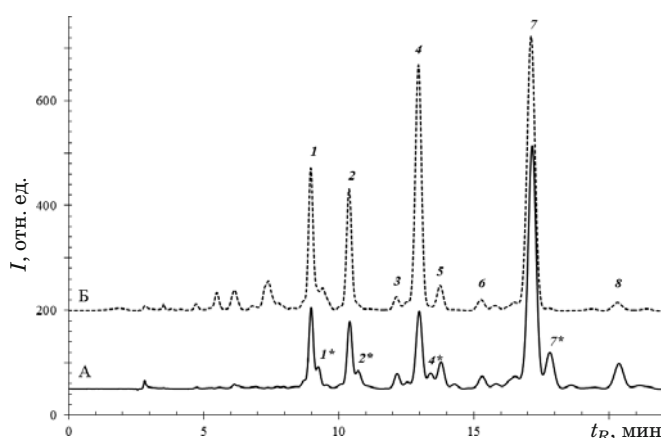


Рис. 5. Хроматограммы масел семян двух видов момордики — кохинхинской (А) и харанция (Б): 1 — α -Э₃; 2 — α -Э₂Л; 3 — α -ЭЛ₂; 4 — α -Э₂О; 5 — α -Э₂П; 6 — α -ЭЛО; 7 — α -Э₂С; 8 — α -ЭЛС (знаком «*» отмечены соединения, в которых вместо одного радикала α -элеостеариновой кислоты присутствует радикал β -элеостеариновой кислоты)

ренциации их положения в молекуле), например, Э₂Л — ТАГ, содержащий два радикала элеостеариновых ($\alpha + \beta$) кислот и один радикал линолевой; буквами О, П и С обозначены радикалы олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот соответственно. На хроматограмме знаком «*» отмечены некоторые пики веществ, полученных заменой одного радикала α -элеостеариновой на радикал β -элеостеариновой (9*t*, 11*t*, 13*t*-октадекатриеновой) кислоты, что проявляется в гипсохромном сдвиге максимумов абсорбции при замене *цис*-конфигурации одной из сопряженных С=С-связей на *транс*-конфигурацию (см. рис. 1).

В соответствии с расчетом по ТАГ жирнокислотный состав масла момордики кохинхинской следующий: $62,1 \pm 0,3$ % α -элеостеариновой, $11,2 \pm 0,3$ % линолевой, $5,5 \pm 0,2$ % олеиновой, $1,5 \pm 0,2$ % пальмитиновой и $19,3 \pm 0,4$ % стеариновой кислот ($n = 5$; $P = 0,95$).

Таким образом, пробоподготовка образцов растительных масел к последующему хроматографическому анализу методом твердофазной экстракции требует тщательного контроля каталитической активности силикагеля. Использование силикагеля как самого популярного сорбента в практике химических лабораторий может оказаться неприемлемым из-за разрушения лабильных органических соединений в сорбционном слое, что может привести к ошибочным выводам о составе исследуемой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khanal R. C. Potential Health Benefits of Conjugated Linoleic Acid (CLA): A Review / Asian-Aust. J. Anim. Sci. 2004. Vol. 17. N 9. P 1315 – 1328.
2. Kobo K., Belury M. B., Sugano M. Potential health benefits of conjugated trienoic acids / Lipids. 2007. Vol. 19. N 9. P. 200 – 203.

3. Biermann U., Butte W., Holtgreffe R., et al. Esters of calendula oil and tung oil as reactive diluents for alkyd resins / Eur. J. Lipid. Sci. Tech. 2010. Vol. 112. P 103 – 109.
4. Farrohi F., Mehran M. Oil characteristics of sweet and sour cherry kernels / J. Amer. Oil Chem. Soc. 1975. Vol. 52. P 520 – 521.
5. Lazos E. S. Composition and oil characteristics of apricot, peach and cherry kernel / Grasas y Aceites. 1991. Vol. 42. P 127 – 131.
6. Górnaś P., Rudzińska M., Raczyk M., et al. Composition of bioactive compounds in kernel oils recovered from sour cherry (*Prunus cerasus* L.) by-products: Impact of the cultivar on potential applications / Ind. Crops Prod. 2016. Vol. 82. P 44 – 50.
7. Żwir-Ferenc A., Biziuk M. Solid Phase Extraction Technique — Trends, Opportunities and Applications / Polish J. Environ. Stud. 2006. Vol. 15. N5. P 677 – 690.
8. Ruiz-Gutiérrez V., Pérez-Camino M. C. Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds / J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 885. P 321 – 341.
9. Ishida B. K., Turner C., Chapman M. H., et al. Fatty Acid and Carotenoid Composition of Gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng) Fruit / J. Agric. Food Chem. 2004. Vol. 52. P 274 – 279.
10. Yoshime L. T., de Melo I. L. P., Sattler J. A. G., et al. Bitter gourd (*Momordica charantia* L.) seed oil as a naturally rich source of bioactive compounds for nutraceutical purposes / Nutrire. 2016. Vol. 41. P 12.
11. Johnson A. R., Vitha M. F. Chromatographic selectivity triangles / J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. P 556 – 586.
12. Ruger R., Niehaus T., van Lenthe E. L., et al. Vibrationally resolved UV/Vis spectroscopy with time-dependent density functional based tight binding / J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145. 184107.
13. Hopcins C. Y., Chisholm M. J. Identification of conjugated triene fatty acids in certain seed oils. I / Canad. J. Chem. 1962. Vol. 40. P 2078 – 2082.
14. Дейнека В. И., Староверов В. М., Фофанов Г. М. и др. Инкрементный подход при определении состава триглицеридов / Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 7. С. 44 – 47.

REFERENCES

1. Khanal R. C. Potential Health Benefits of Conjugated Linoleic Acid (CLA): A Review / Asian-Aust. J. Anim. Sci. 2004. Vol. 17. N 9. P 1315 – 1328.
2. Kobo K., Belury M. B., Sugano M. Potential health benefits of conjugated trienoic acids / Lipids. 2007. Vol. 19. N 9. P. 200 – 203.
3. Biermann U., Butte W., Holtgreffe R., et al. Esters of calendula oil and tung oil as reactive diluents for alkyd resins / Eur. J. Lipid. Sci. Tech. 2010. Vol. 112. P 103 – 109.
4. Farrohi F., Mehran M. Oil characteristics of sweet and sour cherry kernels / J. Amer. Oil Chem. Soc. 1975. Vol. 52. P 520 – 521.
5. Lazos E. S. Composition and oil characteristics of apricot, peach and cherry kernel / Grasas y Aceites. 1991. Vol. 42. P 127 – 131.
6. Górnaś P., Rudzińska M., Raczyk M., et al. Composition of bioactive compounds in kernel oils recovered from sour cherry (*Prunus cerasus* L.) by-products: Impact of the cultivar on potential applications / Ind. Crops Prod. 2016. Vol. 82. P 44 – 50.
7. Żwir-Ferenc A., Biziuk M. Solid Phase Extraction Technique — Trends, Opportunities and Applications / Polish J. Environ. Stud. 2006. Vol. 15. N5. P 677 – 690.
8. Ruiz-Gutiérrez V., Pérez-Camino M. C. Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds / J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 885. P 321 – 341.
9. Ishida B. K., Turner C., Chapman M. H., et al. Fatty Acid and Carotenoid Composition of Gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng) Fruit / J. Agric. Food Chem. 2004. Vol. 52. P 274 – 279.
10. Yoshime L. T., de Melo I. L. P., Sattler J. A. G., et al. Bitter gourd (*Momordica charantia* L.) seed oil as a naturally rich source of bioactive compounds for nutraceutical purposes / Nutrire. 2016. Vol. 41. P 12.

11. **Johnson A. R., Vitha M. F.** Chromatographic selectivity triangles / J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. P. 556 – 586.
12. **Ruger R., Niehaus T., van Lenthe E. L., et al.** Vibrationally resolved UV/Vis spectroscopy with time-dependent density functional based tight binding / J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145. 184107.
13. **Hopkins C. Y., Chisholm M. J.** Identification of conjugated triene fatty acids in certain seed oils. I / Canad. J. Chem. 1962. Vol. 40. P. 2078 – 2082.
14. **Deineka V. I., Staroverov V. M., Fofanov G. M., et al.** An Increment Approach to the HPLC Analysis of Triglycerides / Pharm. Chem. J. 2002. Vol. 36. P. 392 – 395.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-23-27

УДК (UDC) 543.426

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАРМУАЗИНА И ПОНСО 4R В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ

© **Алёна Андреевна Николаева, Елена Ивановна Короткова,
Елизавета Владимировна Булычева**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; e-mail: ivanovaaa@tpu.ru

Статья поступила 3 февраля 2017 г.

Предложен флуориметрический метод определения синтетических пищевых азокрасителей понсо 4R (E124) и кармуазина (азорубина, E122) в безалкогольных напитках. Исследуемые азокрасители являются одними из наиболее распространенных и опасных синтетических красителей, часто используемых в детских напитках. Выбор флуориметрического метода анализа обусловлен его высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью по сравнению с другими известными методами (спектрофотометрическими, электрохимическими и хроматографическими). Изучены спектры возбуждения и люминесценции обоих красителей. Найдены оптимальная длина волны возбуждения определяемых красителей (330 нм) и длина волны люминесценции, на которой наблюдается максимальный аналитический сигнал (420 нм). Проведена оптимизация таких аппаратных параметров определения, как время задержки и длительность строба. Для проверки правильности полученных результатов провели спектрофотометрическое определение этих красителей в тех же образцах (поглощение кармуазина максимально при 515 нм, понсо 4R — при 505 нм). Результаты, полученные обоими методами, хорошо согласуются. Предложенная методика может быть использована для контроля качества пищевых продуктов.

Ключевые слова: азокрасители; флуориметрия; спектрофотометрия; безалкогольные напитки.

FLUORIMETRIC DETERMINATION OF SYNTHETIC FOOD DYES CARMOISINE AND PONCEAU 4R IN SOFT DRINKS

© **Alena A. Nikolaeva, Elena I. Korotkova, Elizabeth V. Bulycheva**

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia; e-mail: ivanovaaa@tpu.ru

Submitted February 3, 2017.

We report on a fluorimetric determination of synthetic food azo dyes Ponceau 4R (E124) and Carmoisine (azorubine, E122) in soft drinks. Considered azo dyes are one of the most common and dangerous synthetic dyes, often used in children's drinks to give them attractive red shades. The choice of fluorimetric method of analysis is motivated by high sensitivity, selectivity and total rapidity of the procedure compared to other (spectrophotometric, electrochemical and chromatographic) known methods, thus being rather useful for determination of low content of the substances. Specified working conditions for dye determination in beverages: excitation wavelength of 330 nm and detection interval 350 – 500 nm. Synthetic dyes were analyzed on a "Fluorat-02-Panorama" (Lumex LLC., St. Petersburg) fluid analyzer. The obtained wavelength of azo dye fluorescence (420 nm) is used as a working wavelength for quantitative determination of azo dyes Ponceau 4R and Carmoisine (azorubin) in soft drinks. The reproducibility of the results obtained for two food azo dyes using fluorimetric and spectrophotometric methods of their determination in soft drinks is shown.

Keywords: azo dyes; fluorimetry; spectrophotometry; soft drinks.

Пищевыми красителями называют природные или искусственные (синтетические) вещества, предназначенные для придания, усиления или восстановления окраски пищевых продуктов [1]. Синтетические красители обладают высокой стойкостью к различным видам технологической обработки, разнообразием окрасок, чистотой и постоянством цвета, низкой стоимостью [2].

Азокрасители — синтетические органические красители, молекула которых содержит одну или несколько азогрупп ($N=N$). Получают азокрасители сочетанием диазотированных ароматических аминов с фенолами или ароматическими аминами в водной, слабощелочной или слабокислой среде [3].

Самыми распространенными представителями ряда азокрасителей являются кармуазин (азорубин, E122) и понсо 4R (E124) (рис. 1). Данные красители как индивидуально, так и в смеси применяют в пищевой промышленности для окрашивания продуктов питания в красные оттенки. В России содержание данных красителей в пищевых продуктах строго регламентируется п. 3.11.1. СанПиН 2.3.2.1293–03 и может составлять от 50 (в безалкогольных напитках) до 500 мг/кг (в соусах, приправах) [4]. Предельно допустимая норма потребления красителей E122 и E124 — 4 мг/кг веса тела в сутки.

Исследования, проведенные университетом Саутгемптона по заказу агентства по пищевым стандартам Великобритании (FSA), показали, что употребление продуктов с добавками понсо 4R и кармуазина приводит к гиперактивности и снижению концентрации внимания у детей [5]. Кроме того, азокрасители являются сильными аллергенами и могут спровоцировать развитие онкологических заболеваний [3]. В связи с этим такие страны, как Австрия, Швеция, Норвегия, Канада, Япония и США ввели запрет на использование данных синтетических красителей в пищевой промышленности [5]. Однако в ряде стран, в том числе, в России и на Украине, кармуазин и понсо 4R разрешены к использованию в продуктах питания, но в пределах допустимой нормы.

В настоящее время импорт и экспорт продуктов, содержащих синтетические красители, осложнен отсутствием единой нормативной этики использования разрешенных в одной стране и незаконных в другой пищевых добавок. Существует также опасность замены пищевых красителей на непищевые. На основании этого можно сделать вывод о необходимости разработки экспрессных, недорогих и точных методов определения красителей в продуктах питания для контроля их качества и безопасности.

Основными методами [6] определения пищевых красителей в продуктах питания являются хроматографические [7], спектрофотометрические [8] и электрохимические [9], а также капиллярный электрофорез [10].

В литературе встречаются упоминания о применении метода флуориметрии для определения красителей [11, 12], однако несмотря на ряд достоинств флуориметрического анализа, таких как высокая чувствительность, широкий диапазон определяемых концентраций, простота аппаратного оформления, вопросу применения данного метода в исследованиях красителей уделено недостаточно внимания.

Цель данной работы — разработка методики флуориметрического определения синтетических пищевых красителей кармуазина (E122) и понсо 4R (E124) в безалкогольных напитках. В качестве метода сравнения использовали спектрофотометрию.

В работе использовали анализатор жидкости «Флюорат-02-Панорама» (ООО «Люмэкс-маркетинг», Санкт-Петербург). Принцип действия анализатора заключается в измерении интенсивности люминесценции пробы, возникающей при возбуждении оптическим излучением выделенного спектрального диапазона и регистрируемой фотоприемниками.

Рабочие растворы красителей понсо 4R и кармуазина ($C = 10,00$ мг/л) готовили с использованием красителя с содержанием основного вещества не менее 95 % (ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург).

В качестве объектов исследования для определения кармуазина выбраны следующие безалкогольные напитки: «Королевский пингвин» (вишня) (изготовитель — ООО «Объединенная Водная Компания», Ставропольский край), «Приятный день» (витаминный микс) (ООО «ПО Запсибкола», г. Новосибирск), «Шампусенок» (вишня, арбуз) (ООО «ПО Запсибкола», г. Новосибирск), а для определения понсо 4R — «Приятный день» (райский микс) (ООО «ПО Запсибкола», г. Новосибирск) и «Японская груша» (ЗАО «Ирбис», г. Новокузнецк).

Пробоподготовка исследуемых безалкогольных напитков заключалась в разбавлении исходной пробы в 100 раз, что позволило избавиться от мешающего влияния других компонентов, находящихся в напитках. Содержание исследуемых красителей в образцах напитков определяли с помощью градуировочной характеристики, построенной с использованием стандартных растворов.

Для спектрофотометрического определения кармуазина и понсо 4R в напитках использовали спектрофотометр Agilent Technology Cary 60

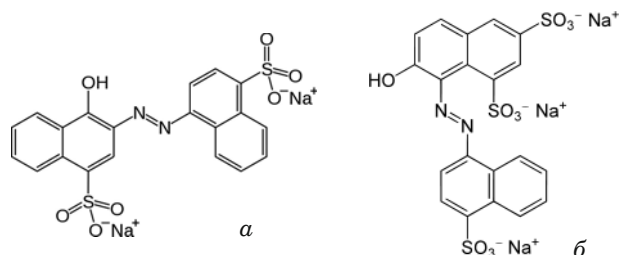


Рис. 1. Структурные формулы азокрасителей: а — кармуазин; б — понсо 4R

UV-Vis. Концентрация стандартных растворов кармуазина и понсо 4R для построения градуировочной характеристики составляла 1,00 – 10,00 мг/л. Пробоподготовку исследуемых напитков для спектрофотометрического определения проводили согласно ГОСТ Р 52470–2005 [13] и ГОСТ Р 52671–2006 [14].

На первом этапе для определения длин волн возбуждения люминесценции [15] водных растворов кармуазина и понсо 4R проводили синхронное сканирование спектров в диапазоне от 180 до 800 нм при смещении монохроматора от 0 до 100 нм (число вспышек — 10) (рис. 2). Установлено, что наибольшая интенсивность люминесценции обоих красителей наблюдается при длине волны возбуждения 330 нм.

На следующем этапе при найденной длине волны возбуждения исследовали люминесценцию стандартных образцов красителей в интервале от 350 до 500 нм (рис. 3). Установленную длину волны максимума люминесценции 420 нм в дальнейшем использовали в качестве аналитической для определения красителей в исследуемых образцах напитков.

Для увеличения чувствительности определения кармуазина и понсо 4R в напитках провели серию экспериментов по подбору параметров строга: задержки (зависимости интенсивности сигнала от времени) и длительности (времени регистрации на одной длине волны) (рис. 4).

При изучении зависимости интенсивности люминесценции от задержки в диапазоне от 0,05 до 5 мкс установлено оптимальное значение задержки сигнала для кармуазина — 0,9 мкс, для понсо 4R — 0,75 мкс. Выбранные в диапазоне от 1 до 100 мкс значения длительности сигнала составили для кармуазина — 20 мкс, для понсо 4R — 80 мкс. При этих параметрах строга наблюдается наибольшая интенсивность люминесценции исследуемых красителей.

Таким образом, были подобраны следующие рабочие условия определения пищевых красителей понсо 4R и кармуазина: длина волны возбуждения — 330 нм, интервал регистрации аналитического сигнала — от 350 до 500 нм, задерж-

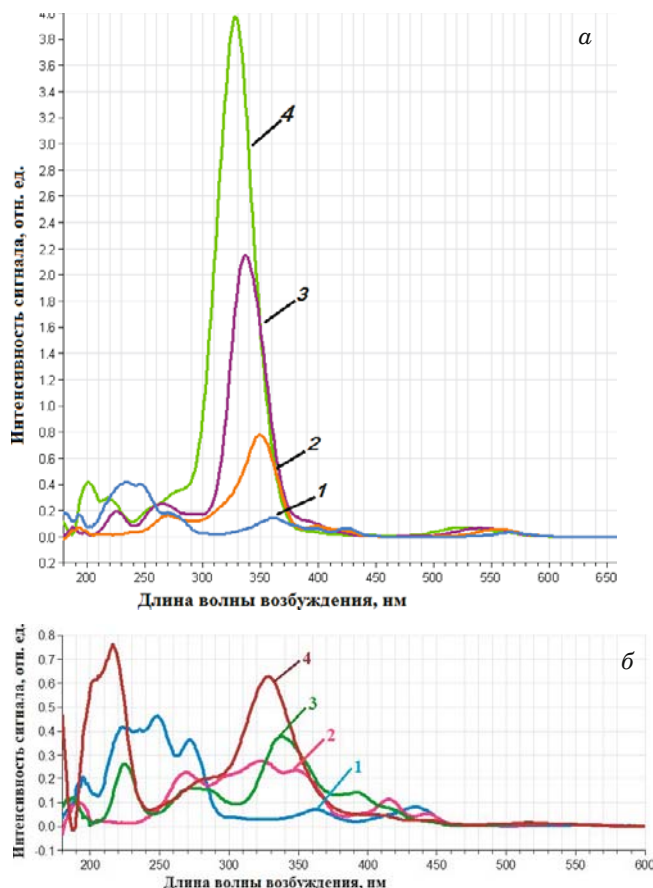


Рис. 2. Спектры флуоресценции кармуазина (а) и понсо 4R (б) при смещении монохроматора: 1 — 20 нм; 2 — 40 нм; 3 — 60 нм; 4 — 80 нм

ка сигнала для кармуазина — 0,9 мкс, для понсо 4R — 0,75 мкс, длительность сигнала — 20 и 80 мкс соответственно.

Уравнение градуировочной характеристики для определения кармуазина в диапазоне концентраций от 0,10 до 1,00 мг/л имеет вид $I = 0,6808c + 0,0339$ ($R^2 = 0,9976$), для определения понсо 4R — $I = 0,0889c + 0,0305$ ($R^2 = 0,9915$).

В качестве метода сравнения использовали спектрофотометрию согласно ГОСТ Р 52470–2005 [13] и ГОСТ Р 52671–2006 [14]. Данный метод основан на измерении оптической плотности раствора при характеристической длине волны. Для определения длины волны, соответствующей максимуму светопоглощения, регистрировали спектры стандартных растворов кармуазина и понсо 4R в исследуемых напитках в интервале длин волн 400 – 650 нм (рис. 5). Видно, что длина волны максимума поглощения кармуазина составляет 515 нм, а понсо 4R — 505 нм, что соответствует ГОСТ Р и литературным данным [16].

Градуировочные характеристики для спектрофотометрического определения кармуазина

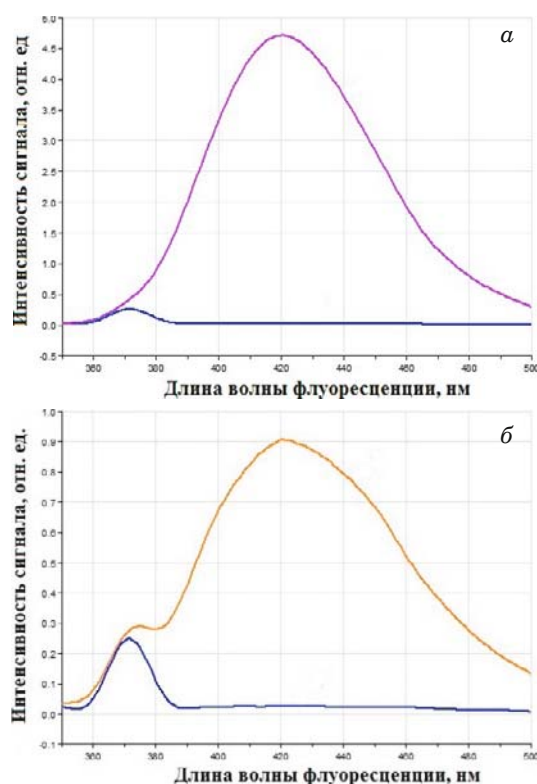


Рис. 3. Спектры люминесценции водных растворов, содержащих 10,00 мг/л кармуазина (а) и понсо 4R (б) (синим цветом показан спектр воды)

на длине волны 515 нм и понсо 4R на длине волны 505 нм линейны в диапазоне концентраций 1,00 – 10,00 мг/л: для кармуазина $A = 0,0346c + 0,0767$ ($R^2 = 0,9991$) и для понсо 4R $A = 0,0391c + 0,0827$ ($R^2 = 0,9995$).

Результаты определения синтетических пищевых красителей кармуазина и понсо 4R в безалкогольных напитках двумя методами анализа представлены в таблице.

Из таблицы видно, что наблюдается сходимость результатов флуориметрического и спектрофотометрического определения. Кроме того, установлено, что во всех образцах исследуемых напитков содержание красителя не превышает допустимой нормы 50 мг/л в соответствии с Сан-ПиН 2.3.2.1293–03.

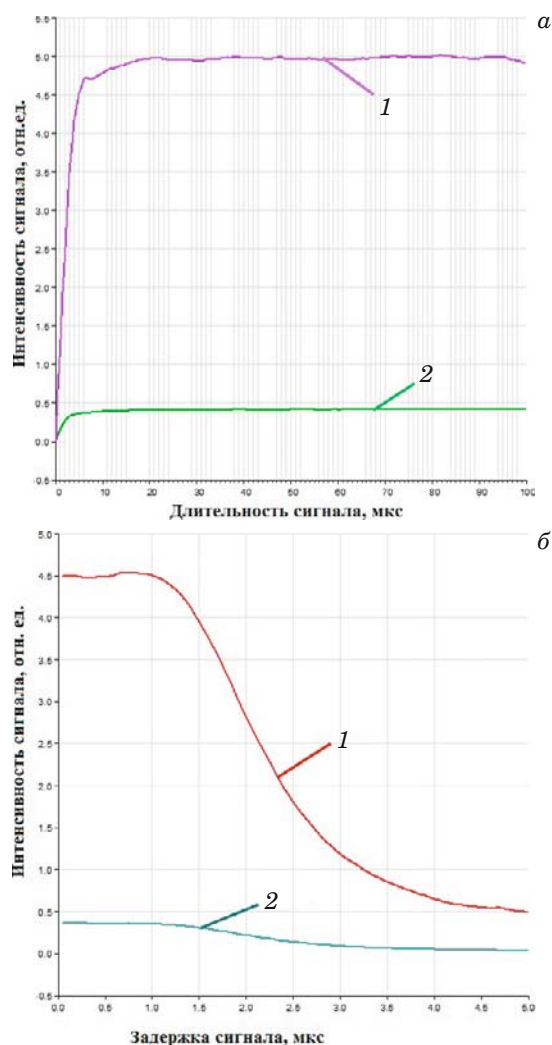


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции кармуазина (1) и понсо 4R (2) от параметров строба: а — длительности сигнала; б — задержки сигнала

Проведенные исследования показывают возможность применения флуориметрического метода анализа для обнаружения и определения синтетических пищевых красителей кармуазина (E122) и понсо 4R (E124) в безалкогольных напитках без использования сложной и длительной пробоподготовки. Разработанную методику в дальнейшем можно будет использовать для флуориметрического определения других син-

Результаты определения красителей кармуазина и понсо 4R (мг/л) в безалкогольных напитках флуориметрическим (Фл) и спектрофотометрическим (СФ) методами анализа ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,3$)

Синтетический пищевой краситель	Напиток	Фл	S_r	СФ	S_r	$t_{\text{расч}}$
Понсо 4R (E124)	«Приятный день» (тропический микс)	$11,17 \pm 1,42$	0,09	$10,86 \pm 0,28$	0,02	1,35
	«Японская груша»	$30,05 \pm 0,09$	0,01	$30,03 \pm 0,03$	0,02	1,41
Кармуазин (азорубин, E122)	«Королевский пингвин» (вишня)	$46,46 \pm 1,33$	0,02	$44,48 \pm 0,65$	0,01	1,34
	«Приятный день» (витаминный микс)	$19,30 \pm 1,27$	0,04	$18,46 \pm 0,96$	0,03	1,33
	«Шампусенок» (вишня, арбуз)	$4,05 \pm 0,27$	0,04	$4,15 \pm 0,12$	0,02	1,42

тетических пищевых красителей не только в безалкогольных напитках, но и в других продуктах питания. В отличие от методики спектрофотометрического определения красителей, предложенная методика отличается более высокой чувствительностью, селективностью и простой пробоподготовкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнов Е. В.** Пищевые красители: справочник — СПб.: Профессия, 2009. — 352 с.
2. **Болотов В. М., Нечаев А. П., Сарафанова Л. А.** Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. — СПб.: ГИОРД, 2008. — 240 с.
3. **Bafana A., Saravana Devi S., Chakrabarti T.** Azo dyes: past, present and the future / *Environ. Rev.* 2011. Vol. 19. P. 350 – 370.
4. СанПиН 2.3.2.1293–03. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. — М.: Минздрав России, 2003. — 416 с.
5. **McCann D., Barrett A., Cooper A. J., et al.** Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial / *Lancet.* 2007. Vol. 370. P. 1560 – 1567.
6. **Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R.** Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry — a review / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 813 – 824.
7. **Kucharska M., Grabka J.** A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes / *Talanta.* 2010. Vol. 80. N 3. P. 1045 – 1051.
8. **Kaur A. D., Gupta U.** The Review on Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes / *Gazi Univ. J. Sci.* 2012. Vol. 25. N 3. P. 579 – 588.
9. **Липских О. И., Короткова Е. И., Дорошко Е. В. и др.** Определение кармуазина в безалкогольных напитках методом вольтамперометрии / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 6. С. 22 – 26.
10. **Ryvolová M., Táborský P., Vrábel P., et al.** Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1141. P. 206 – 211.
11. **Chen G. Q., Wu Y. M., Liu H. J., et al.** Determination and identification of synthetic food colors based on fluorescence spectroscopy and radial basis function neural networks / *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.* 2010. Vol. 30. N 3. P. 706 – 709.
12. **Kashi K., Waxman S. M., Komaiko J. S., et al.** Potential Use of food Synthetic Colors as Intrinsic Luminescent Probes of the Physical State of Foods / *The Chemical Sensory Informatics of Food: Measurement, Analysis.* 2015. Vol. 1191. P. 253 – 267.
13. ГОСТ Р 52470–2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. — М.: Стандартинформ, 2006. — 22 с.
14. ГОСТ Р 52671–2006. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели. — М.: Стандартинформ, 2007. — 19 с.
15. **Беляков М. В.** Методика исследования люминесцентных свойств семян растений на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» / *Научная жизнь.* 2016. № 3. С. 18 – 26.
16. **Hajimahmoodi M., Reza Oveisi M., Sadeghi N., et al.** Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R / *Food Anal. Methods.* 2008. Vol. 1. P. 214 – 219.

REFERENCES

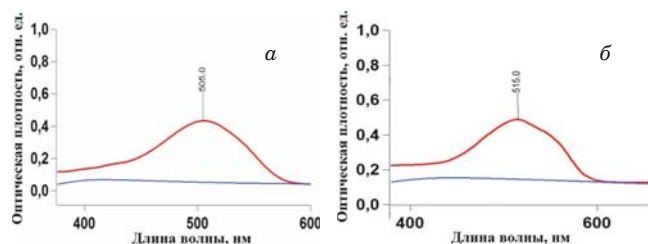


Рис. 5. Спектры поглощения стандартных растворов понсо 4R (а) и кармуазина (б) ($C = 10$ мг/л)

2. **Bolotov V. M., Nechaev A. P., Sarafanova L. A.** Food colors: classification, properties, analysis, application. — St. Petersburg: GIORД, 2008. — 240 p. [in Russian].
3. **Bafana A., Saravana Devi S., Chakrabarti T.** Azo dyes: past, present and the future / *Environ. Rev.* 2011. Vol. 19. P. 350 – 370.
4. СанПиН 2.3.2.1293–03. Hygienic requirements for the use of food additives. — Moscow: Minzdrav Rossii, 2003. — 416 p. [in Russian].
5. **McCann D., Barrett A., Cooper A. J., et al.** Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial / *Lancet.* 2007. Vol. 370. P. 1560 – 1567.
6. **Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R.** Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry — a review / *Food Chem.* 2016. Vol. 192. P. 813 – 824.
7. **Kucharska M., Grabka J.** A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes / *Talanta.* 2010. Vol. 80. N 3. P. 1045 – 1051.
8. **Kaur A. D., Gupta U.** The Review on Spectrophotometric Determination of Synthetic Food Dyes and Lakes / *Gazi Univ. J. Sci.* 2012. Vol. 25. N 3. P. 579 – 588.
9. **Lipskikh O. I., Korotkova E. I., Dorozhko E. V., et al.** Determination of carmoisine in soft drinks by the method of voltammetry / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 6. P. 22 – 26 [in Russian].
10. **Ryvolová M., Táborský P., Vrábel P., et al.** Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection / *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1141. P. 206 – 211.
11. **Chen G. Q., Wu Y. M., Liu H. J., et al.** Determination and identification of synthetic food colors based on fluorescence spectroscopy and radial basis function neural networks / *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.* 2010. Vol. 30. N 3. P. 706 – 709.
12. **Kashi K., Waxman S. M., Komaiko J. S., et al.** Potential Use of food Synthetic Colors as Intrinsic Luminescent Probes of the Physical State of Foods / *The Chemical Sensory Informatics of Food: Measurement, Analysis.* 2015. Vol. 1191. P. 253 – 267.
13. RF State Standard GOST R 52470–2005. Food products. Methods for identification and determination of artificial colors in alcoholic production. — Moscow: Stadartinform, 2006. — 22 p. [in Russian].
14. RF State Standard GOST R 52671–2006. Food products. Methods for identification and determination of artificial colors in caramel. — Moscow: Stadartinform, 2007. — 19 p. [in Russian].
15. **Belyakov M. V.** A technique for investigating the luminescent properties of plant seeds on the Fluorat-02-Panorama spectrofluorimeter / *Nauch. Zhizn'.* 2016. N 3. P. 18 – 26 [in Russian].
16. **Hajimahmoodi M., Reza Oveisi M., Sadeghi N., et al.** Simultaneous Determination of Carmoisine and Ponceau 4R / *Food Anal. Methods.* 2008. Vol. 1. P. 214 – 219.

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-28-36

УДК (UDC) 629.7+669.01

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА РАБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИН АВИАЦИОННЫХ ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

© Федор Дмитриевич Киселев

ЦНИИ ВВС Минобороны России, Москва, Россия; e-mail: kiselev_fd@mail.ru

Статья поступила 4 августа 2017 г.

Структурные изменения материала могут быть факторами, ухудшающими его работоспособность и способствующими разрушению, но вместе с тем могут служить и диагностическими признаками для определения термомеханических условий этого разрушения (повреждения). Они также зачастую определяют ресурс изделия, на который влияют процессы ползучести, усталости и термоусталости материала. Представлены результаты исследования структуры материала лопаток авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и ее изменения в процессе эксплуатации ГТД. Определяли структурное состояние материала лопаток из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) с равноосной (сплавы ЖС6У, ВЖЛ12У), направленной и монокристаллической (сплавы ЖС26, ЖС32) кристаллизацией. Рассмотрены особенности изменения морфологии упрочняющей γ' -фазы и карбидных превращений в материале лопаток, происходящие в процессе наработки ГТД. Полученные результаты сопоставляли с данными исследования образцов, испытанных в лабораторных условиях, на которых моделировали действующие факторы термомеханического нагружения. Приведены микроструктурные критерии для более достоверной оценки термомеханических условий эксплуатационной повреждаемости материала турбинных лопаток авиационных ГТД.

Ключевые слова: эксплуатационная повреждаемость материала рабочих лопаток турбин; микроструктурные критерии определения термомеханических условий материала лопаток; морфология γ' -фазы; карбидные превращения.

MICROSTRUCTURAL CRITERIA FOR DETERMINING THERMO-MECHANICAL CONDITIONS OF OPERATIONAL VULNERABILITY OF THE WORKING BLADES OF HIGH-TEMPERATURE GAS TURBINE AVIATION ENGINES

© Fedor D. Kiselev

Research Institute of the Air Force, Ministry of defense of the Russia, Moscow, Russia; e-mail: kiselev_fd@mail.ru

Submitted August 4, 2017.

The necessity of studying the structure of the blade material and corresponding in-service structural changes is attributed, on the one hand, to the fact that the structural changes may impair the performance of the material thus promoting the blade fracture. On the other hand, the structural changes can serve as diagnostic signs in determination of thermo-mechanical conditions of the blade destruction. Moreover, the structural changes in the blade material often determine the service life of the blades: aside of creep mechanism, in-service depletion of the blade lifetime in high temperature gas turbine engines of maneuvering aircrafts is attributed to complex thermo-mechanical loading of the blades which, in turn activates the mechanisms of fatigue and thermo-mechanical fatigue. Monitoring of the structural state of the blade material with equiaxed crystallization (ZhS6U, VZhL12U), directed and monocrystallization (ZhS26, ZhS32) and studying the features of structural changes attributed to the operational vulnerability of the turbine blade material are the main goals of the study. The features of changes in the morphology of the strengthening γ' -phase and carbide transformation in the blade

material that occur in-service are considered. The results of monitoring the structural state of the blade material are compared with the results of testing the same samples under laboratory conditions simulating thermo-mechanical loading. Microstructural criteria are recommended for more accurate evaluation of thermo-mechanical conditions of operating vulnerability of the turbine blades of high-temperature aircraft engines.

Keywords: in-service vulnerability of the material of turbine rotor blades; microstructural criteria for thermo-mechanical conditions of operating vulnerability; γ' -phase morphology; carbide transformation.

Для установления причин разрушений лопаток авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) необходимо исследовать структуру материала лопаток и ее изменения в процессе эксплуатации, поскольку, с одной стороны, структурные изменения могут быть факторами, ухудшающими работоспособность материала и способствующими его разрушению, а с другой — служить диагностическими признаками для определения термомеханических условий такого разрушения (повреждения). Они определяют также ресурс изделия.

Приведенные в литературе результаты исследования структуры материала турбинных лопаток в процессе эксплуатации показывают, что объемная доля и диаметр дисперсных частиц γ' -фазы растут незначительно. Форма частиц и величина разброса концентрации γ' -фазы меняются незначительно. При этом эквивалентный диаметр частиц γ' -фазы можно использовать в качестве критерия при оценке постэксплуатационного состояния материала [1].

Морфология γ' -фазы в значительной степени меняется с образованием так называемой рафт-структуры, что характерно для повреждаемости материала под действием механизма ползучести [2, 3]. В жаропрочных никелевых сплавах (ЖНС) при ползучести происходит вытягивание (удлинение) частиц γ' -фазы в направлении, перпендикулярном действующим растягивающим статическим напряжениям [4, 5].

На основании корреляционной связи изменения морфологии γ' -фазы со степенью повреждаемости материала и исчерпанием ресурса изделия под действием механизма ползучести диагностику поврежденности лопаток турбин ГТД осуществляют путем контроля структурных характеристик материала.

Такой подход справедлив в случае авиационных двигателей, эксплуатирующихся преимущественно на крейсерских режимах работы, при которых повреждаемость материала турбинных лопаток обусловлена длительным статическим нагружением и, как следствие, ползучестью. Однако исчерпание ресурса лопаток в процессе эксплуатации определяется не только ползучестью, но и механизмами усталости и термоус-

талости материала, которые проявляются в условиях сложного термомеханического нагружения.

Цель работы — исследование изменения структурного состояния материала турбинных лопаток авиационных ГТД из ЖНС с равноосной (сплавы ЖС6У, ВЖЛ12У), направленной и монокристаллической (сплавы ЖС26, ЖС32) кристаллизацией в процессе эксплуатации.

Структуру материала лопаток (с различной наработкой) исследовали с применением оптического металлографического и электронно-микроскопического анализов. В необходимых случаях образцы в лабораторных условиях испытывали на длительную прочность, усталость и термоусталость.

В материале исследуемых модификаций лопаток при наработках двигателя в стандартных условиях функционирования изменения морфологии γ' -фазы фиксировали в наиболее нагреваемой зоне пера вблизи входной кромки (рис. 1), где рабочие температуры материала (на максимальных режимах работы ГТД) составляли более 900 °С. В более холодных сечениях пера рафтирование микроструктуры материала не наблюдалось.

Для лопаток турбин авиационных ГТД температуры начала растворения упрочняющей

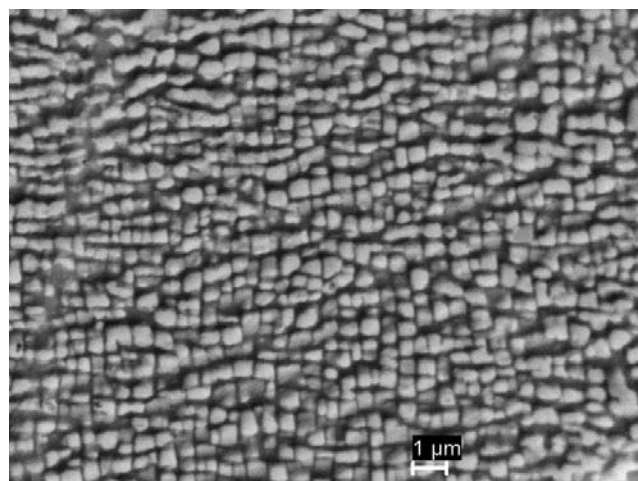


Рис. 1. Состояние упрочняющей γ' -фазы в материале наиболее нагреваемой зоны пера турбинной лопатки из сплава ЖС32 (наработка в эксплуатации 890 ч)

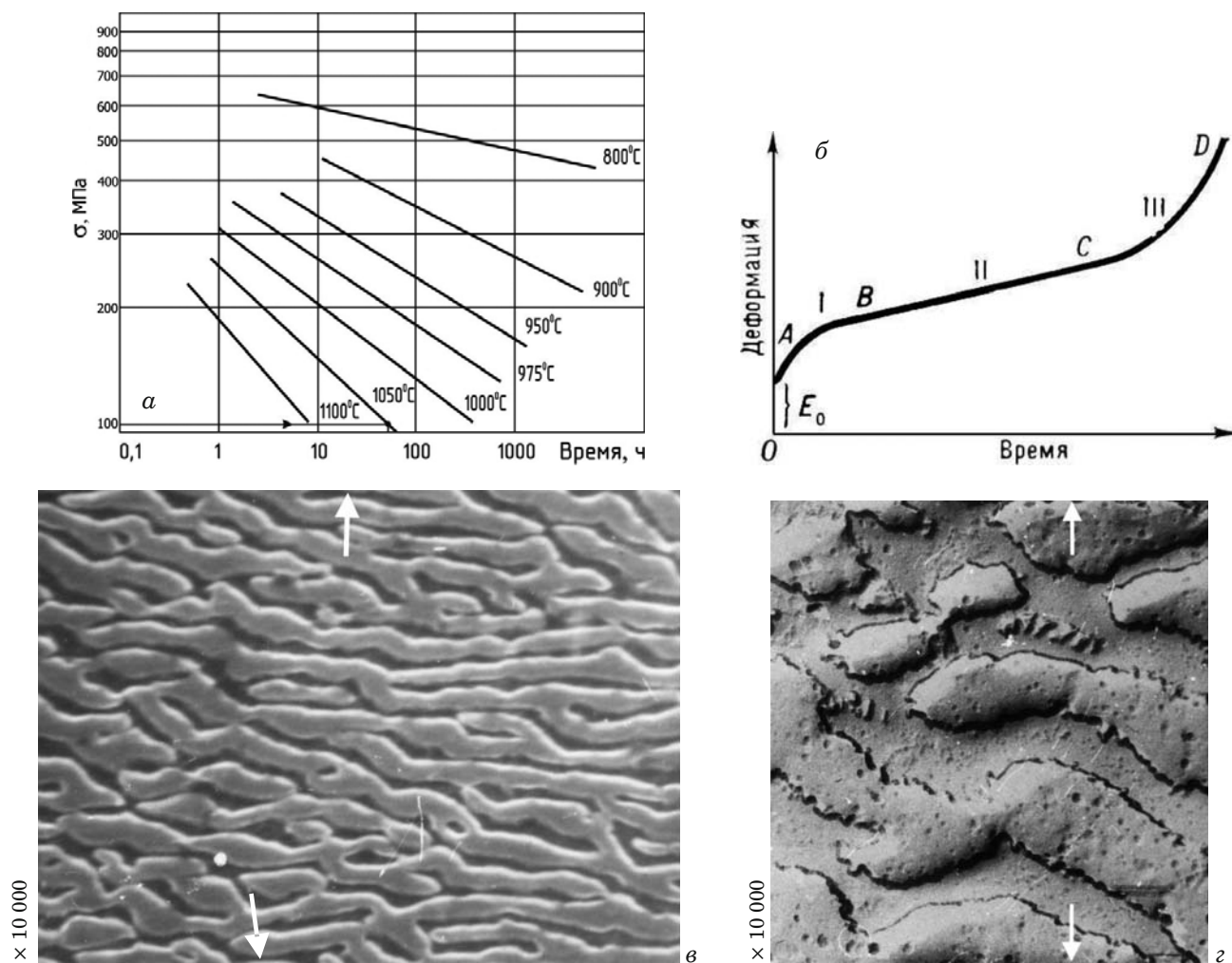


Рис. 2. Зависимости Ларсена – Миллера при различных температурах испытания (а), стадии ползучести (б) и состояние упрочняющей γ' -фазы (на стадии II) материала рабочей части образцов из сплава ЖС6У, испытанных на длительную прочность при 975 °С, 230 МПа (в) и 1050 °С, 140 МПа (г) (время испытания соответствовало примерно средней части участка установившейся ползучести, стрелками показано направление действия растягивающих статических напряжений)

γ' -фазы находятся ниже рабочей температуры материала в наиболее нагреваемой зоне. При этом активизируются растворно-осадительные процессы, приводящие к изменению морфологии γ' -фазы.

Анализировали состояние γ' -фазы, обусловленное действием только механизма ползучести, для чего использовали образцы с поликристаллической равноосной, направленной и монокристаллической кристаллизацией, испытанные на длительную прочность.

На рис. 2 для образца из сплава ЖС6У представлены: зависимости Ларсена – Миллера при различных температурах испытания (а); стадии ползучести (б) [6, 7] — AB — стадия (I) неустановившейся ползучести; BC — стадия (II) установившейся (идущей с постоянной скоростью) ползучести; CD — стадия (III) ускоренной ползучести (E_0 — деформация в момент приложения нагрузки; точка D — момент разрушения); состоя-

ние упрочняющей γ' -фазы (в, г). Видно, что при длительном действии растягивающих напряжений при температурах, больших 900 °С, морфология исходных кубоидных частиц упрочняющей γ' -фазы заметно меняется с вытягиванием (удлинением) их в направлении, перпендикулярном приложенному растягивающему напряжению. Причем повышение температуры испытания (с 975 до 1050 °С) приводит к значительному огрублению структуры сплава: ширина пластин γ' -фазы увеличивается в несколько раз, существенно растут также размеры частиц и расстояние между ними. Это следствие известного явления размерного упорядочения структуры при соответствующей температуре за счет коагуляции и коалесценции частиц γ' -фазы вследствие растворно-осадительных процессов и переноса вещества через матричный раствор, вызываемого разностью свободных энергий мелких и более крупных частиц.

При изохронном испытании образцов (сплав ЖС6У) на ползучесть повышение температуры приводило к росту коэффициента размерного упорядочения $K_{уп}$ примерно в два раза. Коэффициент

$$K_{уп} = A(lh)/\lambda,$$

где l, h — длина и ширина пластин γ' -фазы, мкм; λ — расстояние между пластинами, мкм; A — коэффициент разнораспределенности пластин γ' -фазы, мкм⁻¹. В дальнейшем значение $K_{уп}$ использовали при исследовании разрушенных лопаток для оценки температурных условий эксплуатации.

При исследовании монокристаллических образцов установили, что вытягивание частиц γ' -фазы в материале рабочей части лопаток под действием длительных растягивающих напряжений происходило вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ монокристалла. При растяжении вдоль направления $\langle 111 \rangle$ при тех же термомеханических условиях нагружения наблюдали незначительную равноосную коагуляцию частиц γ' -фазы.

При испытании на длительную прочность поликристаллического материала выявили, что преобладающее направление вытягивания (удлинения) частиц перпендикулярно приложенному растягивающему напряжению, но с некоторым отклонением в разных зернах.

Электронно-микроскопический анализ образцов, подвергнутых при тех же температурах активному растяжению для определения характеристик кратковременной прочности, показал, что удлинения частиц γ' -фазы не происходит.

После усталостных испытаний образцов при температурах 900 – 1000 °С на изгиб с вращением при длительном воздействии переменных напряжений (140 – 260 МПа) рафтирование частиц упрочняющей γ' -фазы также выявлено не было.

Таким образом, отмеченную особенность поведения γ' -фазы (рафтирование в направлении, перпендикулярном действующему статическому растяжению) можно использовать как признак для идентификации действия в материале лопаток механизма ползучести на стадии II.

Иначе говоря, на стадии I при температурах не выше 975 °С изменения морфологии упрочняющей γ' -фазы незначительны (как правило, наблюдается лишь выстраивание частиц γ' -фазы в определенных кристаллографических направлениях). С ростом температуры испытания за счет активизации растворно-осадительных процессов частицы γ' -фазы уже на начальной стадии нагружения приобретают соответствующий каждому температурному режиму коагуляционный размер, а вытягивание (удлинение) кубоидов с образованием явно выраженной рафт-



Рис. 3. Полигонизация материала в наиболее нагреваемой зоне пера рабочей лопатки из сплава ЖС6У (двигатель в последнем полете работал при температурах, превышающих максимально допустимые), $\times 1000$

структуры происходит на стадии установившейся ползучести.

Морфологические превращения частиц дисперсной упрочняющей γ' -фазы (кубической формы в рафт-структуру) типичны для стадии II ползучести и характеризуют эксплуатационную повреждаемость, монотонно развивающуюся на этой стадии [4, 5].

Измерение микротвердости образцов (монокристаллов с направленной и равноосной кристаллизацией), испытанных на длительную прочность при температурах, соответствующих температурным режимам работы материала лопаток в наиболее нагреваемой зоне, показало, что на стадии установившейся ползучести наряду с отмеченными изменениями морфологии γ' -фазы происходит заметное (по сравнению с исходными значениями 4400 – 4800 МПа) монотонное понижение микротвердости (до 3900 в начале стадии и 3000 МПа — в конце).

Стадия III ползучести характеризуется еще большим изменением структуры, связанным с рафтированием γ' -фазы (плотообразные пластины γ' -фазы претерпевают многочисленные изгибы). При этом значительно активизируются процессы скольжения и сдвигообразования, присущие состоянию предразрушения. На стадии ускоренной ползучести выявили снижение микротвердости до 2200 МПа.

При развитии процессов ползучести можно отметить еще одну особенность структуры — полигонизацию материала, сопровождающуюся увеличением разориентировки субзерен (рис. 3).

Кроме удлинения частиц γ' -фазы в поперечном по отношению к оси лопатки направлении (перпендикулярно действующим растягива-

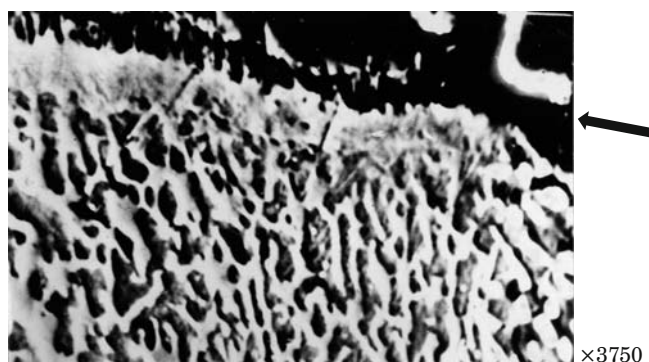


Рис. 4. Микроструктура материала вблизи полости трещины (указана стрелкой) на входной кромке в наиболее нагреваемой зоне рабочей лопатки из сплава ВЖЛ12У (наработка в эксплуатации 216,5 ч)

ющим напряжениям) в материале образцов зафиксировали вытягивание частиц и вдоль оси.

На рис. 4 показана микроструктура в зоне расположения трещин на входной кромке охлаждаемой рабочей лопатки из сплава ВЖЛ12У. Видно, что частицы γ' -фазы вытянуты в направлении, перпендикулярном полости трещины, т. е. вдоль оси изделия. При исследовании трещин установили, что они образованы по механизму термоусталости (от действия термоциклических напряжений). Возможно, что продольное вытягивание происходит в процессе термосилового воздействия при термоциклировании, которое характеризуется действием сжимающих напряжений при максимальных температурах.

Максимальные термические напряжения сжатия возникают на кромках лопаток, когда температура металла ниже максимальной температуры примерно на 10 %, а максимальные напряжения растяжения — при температуре, составляющей примерно 30 % от максимальной (рис. 5). Абсолютная величина температуры при этом не превышает 400 °С. Из этого следует, что наибольшие высокотемпературные повреждения материала происходят в моменты времени, близкие к моментам наибольшего нагрева.

Основное повреждение занимает примерно 40 % общей продолжительности цикла. В моменты времени, когда растягивающие напряжения максимальны, повреждаемость фактически отсутствует, что обусловлено низкими (около 400 °С) температурами и невысоким абсолютным уровнем напряжений (в пять раз меньше максимальных сжимающих).

Исследование морфологии γ' -фазы в материале образцов, испытанных до разрушения при термоциклировании, подтвердило предположение относительно условий образования вытянутых вдоль оси лопатки частиц γ' -фазы. На рис. 6 представлен образец из сплава ВЖЛ12У после

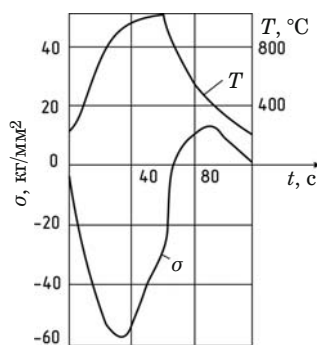


Рис. 5. Изменение температуры T и напряжений σ в кромке лопатки при испытаниях, моделирующих пуск-остановку двигателя [8]

испытания на термоциклирование (4128 циклов, температурный режим 100 – 1050 °С). Испытания проводили по методике Коффина при пилообразном цикле изменения температуры с выдержкой на максимальных температурах 60 с (время цикла — 90 с). Видно, что вытягивание частиц γ' -фазы имело место преимущественно в продольном для образца направлении (перпендикулярно полостям термоусталостных трещин, т. е. вдоль направления действующих при термоциклировании сжимающих напряжений).

Установлено, что изменение исходной морфологии частиц γ' -фазы в случае развития повреждаемости по механизму ползучести и термомеханической усталости происходит по-разному: 1) при длительном действии статической растягивающей нагрузки частицы γ' -фазы вытягиваются по кристаллографическим направлениям (рис. 7), перпендикулярным оси лопатки (вектору действующих растягивающих напряжений), при циклических термомеханических нагрузках — вдоль оси лопатки (вдоль направления действующих сжимающих напряжений), в случае образования трещины термоусталости — перпендикулярно направлению ее распространения; 2) в материале рабочей части образцов, подвергнутых при одном и том же температурном режиме растяжению для определения характеристик кратковременной прочности, удлинение частиц γ' -фазы отсутствует; 3) при многоцикловых усталостных испытаниях на изгиб с вращением при температурах 900 – 1000 °С и длительном воздействии переменных (140 – 260 МПа) напряжений удлинения (рафтирования) частиц упрочняющей γ' -фазы также не происходит.

Выявленная особенность изменения морфологии частиц γ' -фазы (вытягивание вдоль оси лопатки) дополняет структурные критерии, позволяющие различать повреждаемость по термоусталостному механизму и механизму ползучести. Причем изменения морфологии упрочняющей γ' -фазы, отвечающие значительной повреждаемости материала, отчетливо фиксируются даже оптическим микроскопом (см. рис. 6, в), что рас-

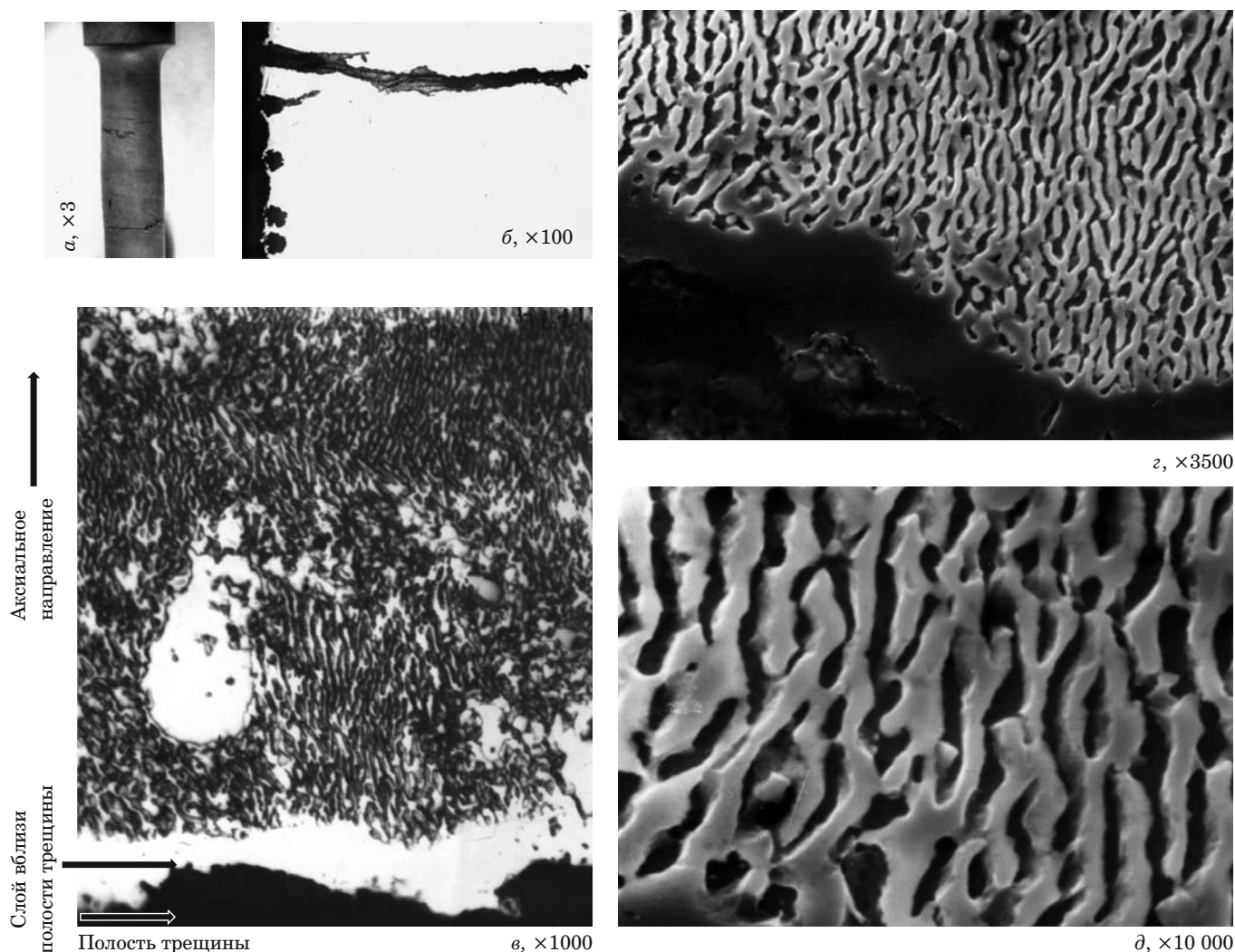


Рис. 6. Внешний вид разрушенного при термоциклировании образца из сплава ВЖЛ12У (*а*), растрескивание на шлифе (*б*) и микроструктура материала (*в* – *д*)

ширяет возможности применения данного признака, в том числе и на выборочный металлографический контроль изделий на производстве.

Вытягивание частиц упрочняющей γ' -фазы в аксиальном направлении (вдоль действующих при термоциклировании сжимающих напряжений) выявили и у образцов из сплавов ЖС26, ЖС32, что свидетельствует о накоплении в условиях сложного термомеханического нагружения в процессе эксплуатации повреждаемости по механизму термоусталости.

Идентификация изменений структурного состояния материала зачастую требует применения всего комплекса методов диагностики (дефектоскопических, металлографических, фратографических и др.) [9], а также анализа эксплуатационной документации и показаний (при их наличии) средств объективного контроля, характеризующих условия эксплуатации. Так, например, на лопатках, отработавших примерно одинаковое время на двигателях одного типа, наблю-

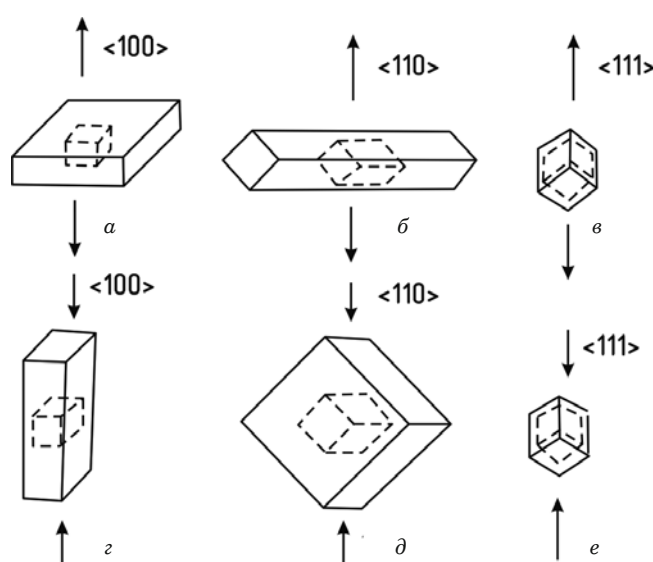


Рис. 7. Схема изменения морфологии выделений γ' -фазы в монокристаллах различной ориентировки под действием длительно приложенных растягивающих (*а* – *в*) и сжимающих (*г* – *е*) напряжений (стрелками показаны направления действия приложенных напряжений)

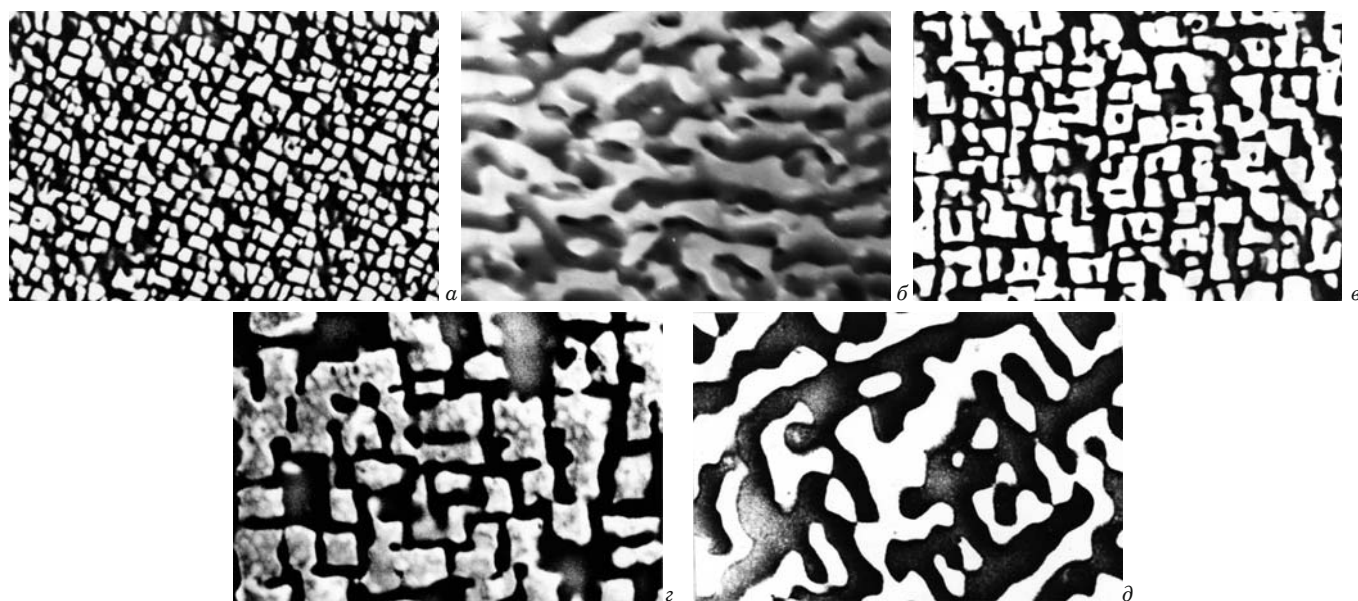


Рис. 8. Состояние упрочняющей γ' -фазы в материале лопаток из сплава ЖС6У при изготовлении (а) и после наработки в эксплуатации 898 (б), 830 (в) и 850 ч (г) (двигатель в последнем полете работал при температурах, превышающих максимально допустимые) ($\times 10\,000$)

дали различную степень изменения морфологии упрочняющей γ' -фазы. В дальнейшем выяснили, что изменение морфологии γ' -фазы с превращением исходных кубоидных частиц в пластины в значительно большей степени зависит от наработки изделия на максимальных режимах работы двигателя, чем от его общей наработки, но еще больше влияют температурные режимы эксплуатации, превышающие максимально допустимые.

На рис. 8 показана морфология γ' -фазы материала турбинных лопаток из сплава ЖС6У с примерно одинаковой наработкой в эксплуатации. Видно, что состояние частиц фазы (коагуляция, коалесценция, рафтирование) различно. Состояние γ' -фазы определяли как соответствующее: 1) стадии установившейся ползучести при нормальном функционировании двигателя (см. рис. 8, б); 2) работе ГТД при температурах, превышающих максимально допустимые в эксплуатации (см. рис. 8, в – г); 3) стадии предразрушения по механизму ползучести (см. рис. 8, д).

Наряду с изменениями морфологии γ' -фазы в материале наиболее нагреваемой зоны пера лопаток из сложнелегированных ЖНС в процессе наработки образуются следующие типы карбидов: МС ($M = Ta, Ti, Nb, Zr, Hf, W$), M_6C ($M_3 = Ni_3, W_3$), $M_{23}C_6$ ($M_{23} = Cr_{23}$).

В зависимости от величины и времени термических воздействий изменения исходной морфологии карбидов могут быть различными: уширение границ зерен за счет дополнительного выделения карбидов типа $M_{23}C_6$ в виде мелких карбидных частиц, выделение их по границам зерен в виде сплошного слоя, изменение карбидов гло-

булярной или шрифтовой морфологии в теле зерен.

На рис. 9 показана структура материала рабочих лопаток из сплавов ЖС6У и ЖС32 с начальной стадией растворения глобулярных карбидов МС. Выделение γ' -фазы в виде слоя вокруг карбида свидетельствует о наличии процесса карбидного превращения.

Более существенные карбидные превращения зафиксировали у образцов, эксплуатировавшихся в условиях перегрева (при превышении максимально допустимых температур) (см. рис. 9, в, г). Интенсивные растворение γ' -фазы и карбидные превращения наблюдаются при 1100 – 1250 °С. При этом толщина слоя, представляющего собой выделение γ' -фазы вокруг карбида, увеличивается.

При больших наработках степень карбидных превращений в материале значительна. Средняя ширина слоя γ' -фазы вокруг карбидов в материале рабочей лопатки из сплава ЖС6У после наработки 1635 ч составила 3 мкм (рис. 10, а).

При анализе карбидных превращений необходимо учитывать, что если температуры перегрева достигали температуры полного растворения частиц упрочняющей γ' -фазы, то слой выделений γ' -фазы вокруг карбида может быть слабо выражен или вообще отсутствовать (рис. 10, б).

На рис. 11 показана структура материала в наиболее нагреваемой зоне пера рабочей лопатки турбины из сплава ЖС32. Рафтирование частиц γ' -фазы не зафиксировали. Видно, что по сравнению с более холодными зонами здесь отмечены овализация с уменьшением размера частиц уп-

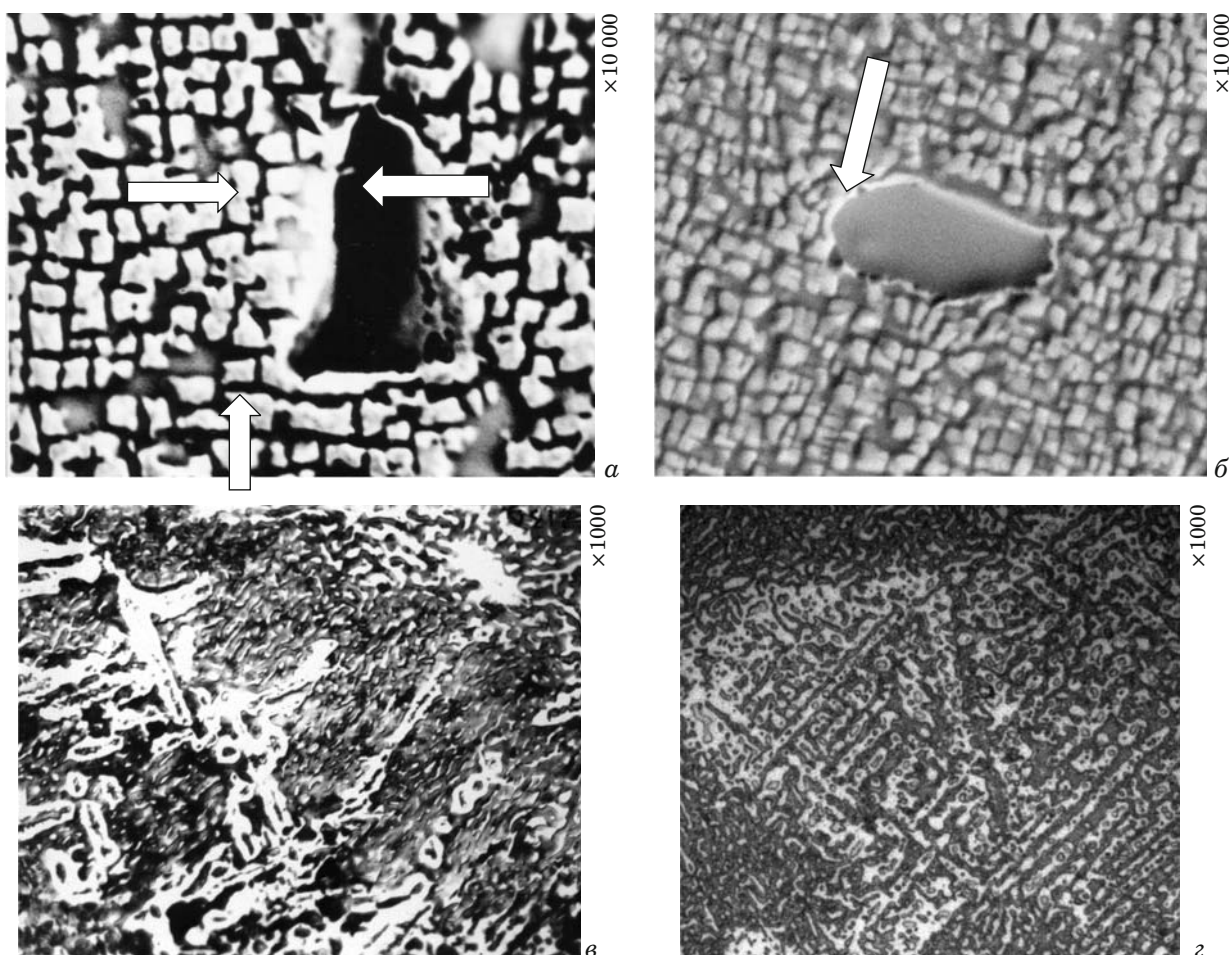


Рис. 9. Начальная степень (а, б) и значительные (в, з) карбидные превращения в наиболее нагреваемой зоне пера лопаток из сплавов ЖС6У (а, в) и ЖС32 (б, з) (стрелками показано выделение γ' -фазы вокруг карбида, свидетельствующее о карбидном превращении)

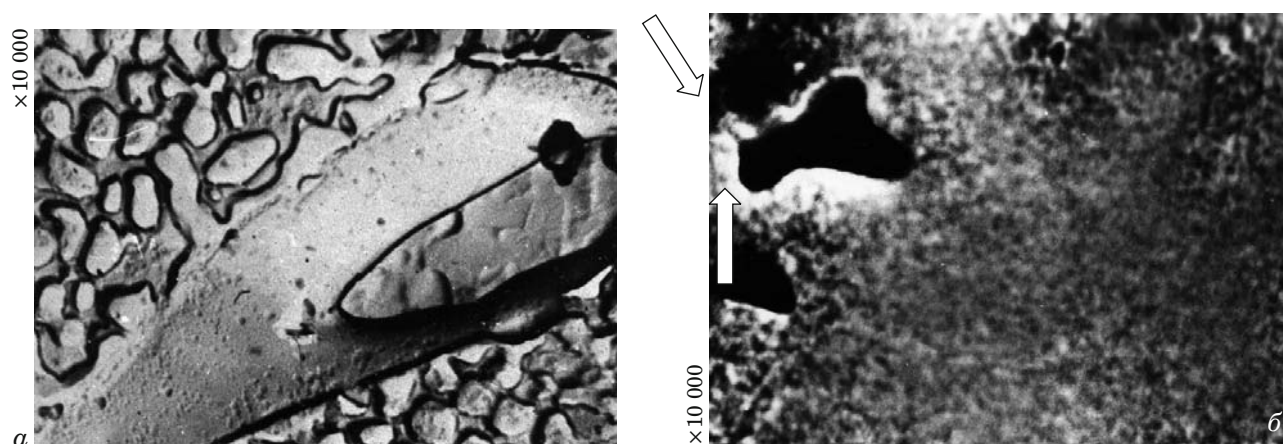
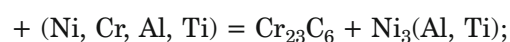
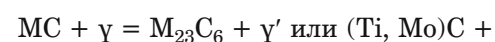


Рис. 10. Структура материала рабочей турбинной лопатки из сплава ЖС6У в наиболее нагреваемой зоне пера после наработки 1635 ч (а) и перегрева (б) (стрелками показан недорастворившийся слой выделений γ' -фазы вокруг карбида)

рочняющей γ' -фазы, увеличение расстояния между частицами γ' -фазы, растворение слоя выделений γ' -фазы вокруг карбидов (вплоть до полного исчезновения).

Происходящие в материале лопаток в процессе наработки превращения первичного карбида

МС во вторичные с пониженным содержанием углерода $M_{23}C_6$ и M_6C принято описывать уравнениями



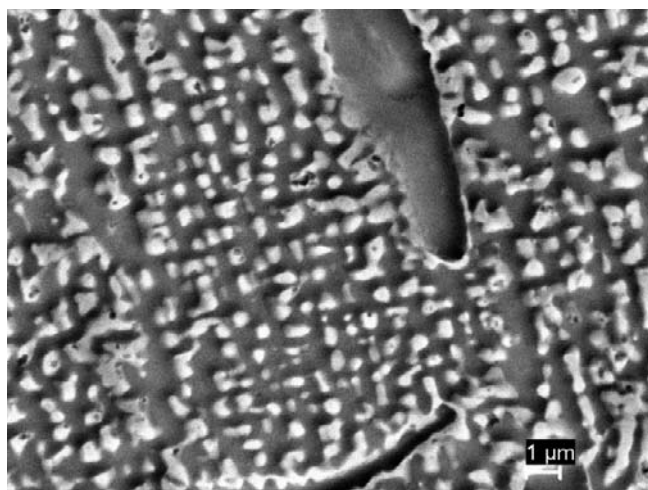
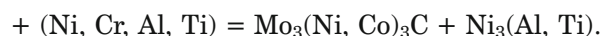
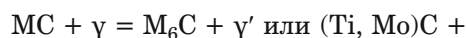


Рис. 11. Структура материала рабочей турбинной лопатки из сплава ЖС32 в наиболее нагреваемой зоне пера (материал вблизи внешней поверхности кромки лопатки в последнем полете нагревался до температуры ~1100 °С)



Видно, что карбидные превращения сопровождаются образованием γ' -фазы вследствие обогащения прилегающих к карбидам микрообъемов γ' -образующими элементами. Образующаяся γ' -фаза выделяется в виде слоя вокруг карбидных частиц как в теле, так и по границам зерен.

Аналогичные структурные изменения наблюдали и при длительных жаропрочных испытаниях образцов. На рис. 12 показаны структурные изменения в материале образцов из сплава ЖС6У после испытаний на длительную прочность. Видно, что вокруг карбидов МС образовался слой шириной 5 мкм (отсутствие четкой границы раздела свидетельствует о том, что это γ -твердый раствор).

Вместе с тем, отсутствие границы между некоторыми вторичными частицами γ' -фазы и слоем γ' -фазы вокруг карбидов указывает, что по составу он близок к γ' -фазе. Причем в некоторых случаях четкая граница может отсутствовать также между карбидными кристаллами и слоем вокруг них, что говорит о приближении его состава к карбидной фазе. Наличие слоя γ -твердого раствора вокруг карбидов МС подтверждает взаимодействие карбидов МС с γ -твердым раствором.

Из анализа микроструктуры следует, что имело место четырехфазное перитектоидное превращение, однако оно не дошло до конца и поэтому образование нового карбида и γ' -фазы не произошло.

В результате этого превращения карбид МС частично растворился в γ -твердом растворе. Слой γ -твердого раствора вокруг карбида имеет, вероятно, химический состав, отличный от основного твердого раствора. По отсутствию вторичных выделений γ' -фазы в области этого слоя можно заключить, что γ -твердый раствор не насыщен относительно γ' -фазы, что обусловлено, вероятно, повышенным содержанием легирующих карбидообразующих элементов.

С ростом температуры (см. рис. 12, б) наблюдается выделение только карбидов M_6C . При этом в структуре материала присутствуют пластины кристаллов M_6C , окруженные слоем γ' -фазы.

Природа перитектоидного четырехфазного превращения состоит в том, что карбид МС и γ -твердый раствор частично растворяются друг в друге. В результате в области карбида и γ -твердого раствора, примыкающего к границе раздела, составы раствора и МС должны непрерывно меняться. В зависимости от того, на какой стадии останавливается взаимодействие, химические составы могут меняться в широких пределах. Очевидно, слой по своему составу на первоначальном этапе

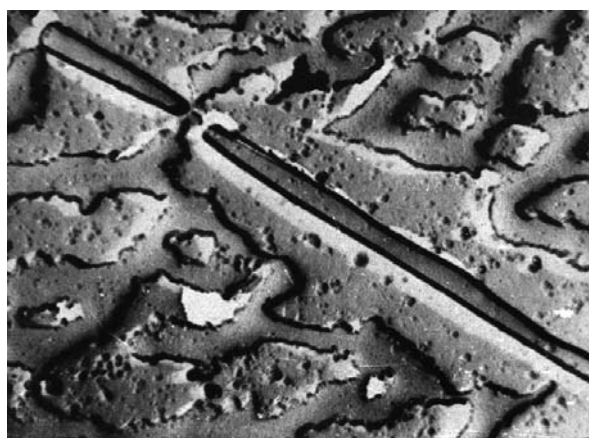
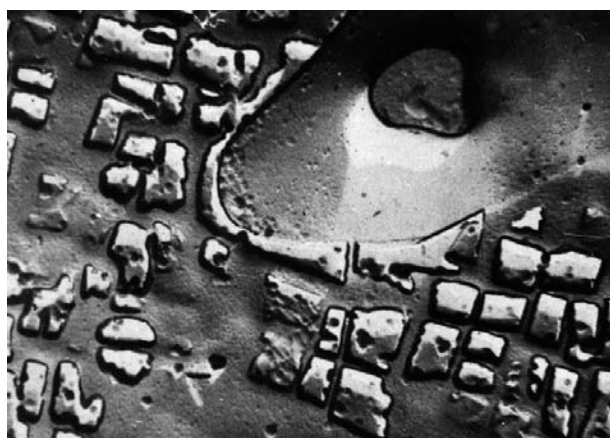


Рис. 12. Структура материала образцов из сплава ЖС6У, испытанных на длительную прочность при 975 °С, 280 МПа, 8 ч (а) и 1050 °С, 140 МПа, 5 ч (б) ($\times 10\,000$)

чальных стадиях ближе к γ -твердому раствору, а на конечных — к γ' -фазе.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что степень карбидных превращений в материале лопаток зависит от температуры и времени ее воздействия. Следовательно, структурные параметры этих превращений, например, наличие вокруг первичных карбидов слоя γ' -фазы и ширина этого слоя, характеризуют температурные условия работы лопаток на двигателе. При этом в качестве микроструктурного критерия для более достоверного определения термомеханических условий эксплуатационной повреждаемости и оценки остаточного ресурса турбинных лопаток авиационных ГТД можно использовать морфологию плотообразной (рафт) структуры частиц γ' -фазы (в частности, направление их вытягивания (удлинения) в структуре материала лопаток по отношению к направлению действия растягивающих или сжимающих напряжений). Также необходимо учитывать коэффициент размерного упорядочения структуры (отношение произведения длины и ширины пластин γ' -фазы к расстоянию между пластинами), для которого должны быть установлены предельно допустимые значения.

Выявленный признак вытягивания частиц упрочняющей γ' -фазы в аксиальном направлении (вдоль оси лопатки, т. е. вдоль действующих при термоциклировании сжимающих напряжений), в отличие от поперечного вытягивания (перпендикулярно действующим растягивающим статическим напряжениям при ползучести), позволяет идентифицировать термоусталостный механизм повреждаемости материала турбинных лопаток, что вместе с данными по степени карбидных превращений в материале дополняет применяемые на сегодняшний день структурные параметры диагностики повреждаемости, оценки эксплуатационной работоспособности и прогнозирования остаточного ресурса изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириков С. В., Перевезенцев В. Н., Тарасенко Ю. П. Анализ морфологических характеристик интерметаллидной фазы в жаропрочных никелевых сплавах / Вестник самарского университета. Аэрокосмическая техника, технология и машиностроение. 2016. Т. 15. № 4. С. 216 – 223.
2. Miura N., Harada N., Kondo Y., Matsuo T. Morphological changes in γ' -phase in different portions of first stage high pressure turbine blade of PWA 1480 / Proc. of the 7th Conf. "Materials for Advanced Power Engineering". Berlin. Forschungszentrum Julich. 2002. P. 217 – 254.

3. Великанова Н. П., Киселев А. С. Анализ влияния эксплуатационной наработки на долговечность жаропрочного сплава рабочих лопаток турбин авиационных ГТД / Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева. 2011. № 1. С. 23 – 26.
4. Бронфин М. Б., Протасова Н. А. Закономерности изменения структурного состояния рабочих лопаток ТВД из сплава ЖС30-ВИ в процессе эксплуатации двигателей НК-86А / Авиационная промышленность. 2004. № 3. С. 42 – 46.
5. Бронфин М. Б., Протасова Н. А. Структурные характеристики, отражающие состояние монокристаллического сплава ЖС30-ВИ в процессе ползучести / Межд. науч.-техн. конф. «Научные идеи С. Т. Кишкина и современное материаловедение»: сб. науч. тр. — М.: ВИАМ, 2006. С. 137 – 149.
6. Биргер И. А., Балашов Б. Ф., Дульнев Р. А. и др. Конструкционная прочность материалов и деталей газотурбинных двигателей. — М.: Машиностроение, 1981. — 221 с.
7. Шалин Р. Е., Булыгин И. П., Голубовский Е. Р. Жаропрочность сплавов для газотурбинных двигателей. — М.: Металлургия, 1981. — 120 с.
8. Третьяченко Г. Н., Жарицкий О. Г. О повреждаемости лопаток циклическими теплосменами / Проблемы прочности. 1977. № 8. С. 8 – 10.
9. Киселев Ф. Д. Диагностика разрушений и оценка эксплуатационной работоспособности рабочих турбинных лопаток авиационных двигателей. — М.: Изд. МАТИ, 2013. — 296 с.

REFERENCES

1. Kirikov S. V., Perevezentsev V. N., Tarasenko Yu. P. Analysis morphological-cal characteristics of intermetallic phases in heat-resistant Nickel alloys / Vestn. Samar. Univ. Aërokosm. Tekhn. Tekhnol. Mashinost. 2016. Vol. 15. N 4. P. 216 – 223 [in Russian].
2. Miura N., Harada N., Kondo Y., Matsuo T. Morphological changes in γ' -phase in different portions of first stage high pressure turbine blade of PWA 1480. / Proc. of the 7th Conf. "Materials for Advanced Power Engineering". Berlin. Forschungszentrum Julich. 2002. P. 217 – 254.
3. Velikanova N. P., Kiselev A. S. Analysis of the influence of exploitation developments on the durability of high-temperature alloy turbine blades of aviation engine / Vestn. KGTU im. A. N. Tupoleva. 2011. N 1. P. 23 – 26 [in Russian].
4. Bronfin M. B., Protasova N. A. Regularities of changes in structural condition of the HPT blade alloy GS 30-VI in the operation of engines NK-86A / Aviats. Promyshl. 2004. N 3. P. 42 – 46 [in Russian].
5. Bronfin M. B., Protasova N. A. Structural characteristics reflecting the state of the single crystal alloy GS 30-VI in the creep process / Proc. of the Int. sci.-tech. conf. "Scientific ideas by S. T. Kishkin and contemporary science." — Moscow: VIAM, 2006. P. 137 – 149 [in Russian].
6. Birger I. A., Balashov B. F., Dul'nev R. A., et al. Structural strength of materials and parts of gas turbine engines. — Moscow: Mashinostroenie, 1981. — 221 p. [in Russian].
7. Shalin R. E., Bulygin I. P., Golubovskii E. R. The high temperature strength of alloys for gas turbine engines. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 120 p. [in Russian].
8. Tret'yachenko G. N., Zharitskii O. G. On damage to blades circular deplasmanda / Probl. Prochn. 1977. N 8. P. 8 – 10 [in Russian].
9. Kiselev F. D. Diagnosis of damage and assessment of operational health of workers turbine blades of aircraft engines. — Moscow: Izd. MATI, 2013. — 296 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-38-42

УДК (UDC) 665.347.8:620.181.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ ТОКОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© Жанна Владимировна Кадолич

Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, г. Гомель, Республика Беларусь; e-mail: cilodak@mail.ru

Статья поступила 28 июля 2017 г.

Качество растительных масел можно определять методами, основанными на электрической поляризации и/или электромагнетизме в жидкой диэлектрической среде. Представлены результаты исследования, доказывающие взаимосвязь показателей качества и электрофизических свойств образца оливкового масла. Жирнокислотный состав и степень окислительной порчи образца оценивали методом термоактивационной токовой спектроскопии. Основные компоненты масла — триглицериды жирных кислот и их малостабильные ассоциаты — содержат полярные функциональные группы и ненасыщенные химические связи, вследствие чего способны к ионизации, поляризации и переносу электрического заряда. Показано, что электрофизический отклик, регистрируемый как термостимулированный ток, обусловлен термическим распадом ассоциатов триглицеридов жирных кислот, причем ассоциаты триглицеридов одного типа распадаются в определенных температурных диапазонах. Использование метода термоактивационной токовой спектроскопии для анализа пищевых жиров позволяет получить интегральную электрофизическую характеристику в виде распределения токовых пиков по температурной шкале. Наличие либо отсутствие характерных токовых пиков может служить диагностическим признаком при оценке жирнокислотного состава и качества растительного масла.

Ключевые слова: растительное масло; термоактивационная токовая спектроскопия; оценка качества.

THE ANALYSIS OF ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF VEGETABLE OILS BY THERMALLY ACTIVATED CURRENT SPECTROSCOPY

© Zhanna V. Kadolich

Belarusian Trade and Economics University of Consumer Cooperatives, Gomel, Republic of Belarus; e-mail: cilodak@mail.ru

Submitted July 28, 2017.

A promising way for quality diagnosis of socially significant food products is using of the methods based on phenomenon of electrical polarization and/or electromagnetism in a liquid dielectric medium. In this paper, the interrelation between quality features and electrophysical properties of olive oil has been experimentally proved, and a method of thermally activation current spectroscopy has been proposed to evaluate the fatty acid composition and degree of oxidative damage. The main oil components — triglycerides of fatty acids and their little stable associates — contain polar functional groups and unsaturated chemical bonds, which are capable for ionizing, polarizing and electric charge transferring. It is shown that thermally conditioned associates disintegration gives an electrophysical response, registered as thermally stimulated current, and the same type of associates disintegrated in certain temperature ranges. The presence or absence of characteristic current peaks can be a diagnostic feature describing the fatty acid composition and oil quality. Thus, thermally activation current spectroscopy is an informative method for analyzing food fats, and its application makes it possible to obtain an integral electrophysical characteristic — the distribution of current peaks on a temperature scale. By the type of spectrum, it is possible to determine oil species or to fix some indistinctive diagnostic features.

Keywords: vegetable oil; thermally activated current spectroscopy; quality assessment.

Нарастающая конкуренция на мировом рынке диктует необходимость развития новых методов диагностики качества продукции. Это в полной

мере относится к продуктам питания, результаты анализа которых на соответствие заявленным характеристикам зачастую имеют решающее зна-

чение при выборе назначения продукта и формировании репутации изготовителя.

Наиболее древний и до сих пор широко распространенный способ определения качества продовольственного сырья и пищевых продуктов — сенсорная (органолептическая) оценка, использующая возможности органов чувств человека. Научно организованный органолептический анализ по чувствительности в отношении вкуса, запаха и консистенции остается полноправным средством контроля и товароведческой экспертизы. Вместе с тем основную диагностику качества, определение пищевой ценности и безвредности продовольственного сырья и пищевых продуктов проводят с помощью высокочувствительного современного оборудования и инструментальных (измерительных) методов анализа, которые отличаются меньшими временными затратами, высокими точностью, чувствительностью и разрешающей способностью [1, 2]. Комплексное исследование на основе современных инструментальных методов позволяет глубоко изучить структуру веществ, входящих в состав продукта, и сформировать объективную оценку его свойств, состава и уровня безвредности [3].

Масложировая промышленность вырабатывает широкий ассортимент пищевых жиров, среди которых значимый удельный вес занимают растительные масла, представляющие собой смесь триглицеридов жирных кислот и сопутствующих им веществ. Растительные масла — важнейшая составляющая пищевого рациона человека, они обеспечивают организм незаменимыми полиненасыщенными жирными кислотами, фосфолипидами, витаминами и другими биологически активными компонентами. В настоящее время на рынке представлено множество разновидностей растительных масел (подсолнечное, оливковое, рапсовое, кукурузное, льняное, тыквенное, горчичное и др.), что усиливает конкуренцию и, как следствие, повышает требования к качеству продукта [4].

При производстве растительных масел, их розливе и хранении (особенно при нарушении его условий) неизбежны те или иные негативные физико-химические процессы, в том числе вызывающие накопление в объеме масла продуктов окисления, способствующих появлению нежелательных привкусов и запахов (олеистого, салистого, окисленного, металлического, прогорклого). Экспериментальные и клинические исследования показали, что многие продукты окисления жиров обладают токсичностью, мутагенными, канцерогенными или опухолепромотирующими свойствами, что не только ухудшает качество масла, но и несет существенный вред здоровью потребителя [5].

Поскольку определение качества продуктов питания — сложная аналитическая задача, при ее решении следует не только правильно выбирать метод анализа исследуемого объекта, но и учитывать особенности состава и физико-химической структуры продукта.

Важный параметр любого вещества или материала (независимо от агрегатного состояния) — электрофизическая или электромагнитная характеристика, находящаяся в прямой взаимосвязи с его физико-химическим состоянием. Поэтому вполне обосновано применение методов анализа, в основе которых лежат явления электрической поляризации и/или электромагнетизма. Так, жидкости можно исследовать с помощью метода изотермической деполяризации [6], когда при изучении поляризационных и деполяризационных процессов в результате наложения и снятия электрического напряжения используется эффект различного поведения компонентов этих жидкостей в электрическом поле. Подвергая, например, образец растительного масла электромагнитному воздействию с разной частотой и при различных температурах, можно анализировать изменение электрической проводимости и других параметров. Эти показатели имеют главным образом интегральный характер и при сохранении основного компонентного состава позволяют отслеживать наличие примеси или нового компонента [7 – 9]. Таким образом, исследование электромагнитного отклика перспективно при анализе растительных масел особенно по таким параметрам, как вид масла, степени очистки (рафинации) и старения (деградации).

Цель работы — исследование образцов оливкового масла методом термоактивационной токовой спектроскопии [10 – 12].

Методологическая обоснованность применения метода для исследования пищевых жиров выбранной группы состоит в следующем. Основные компоненты растительных масел содержат полярные функциональные группы и ненасыщенные химические связи, вследствие чего способны к ионизации, поляризации и переносу электрического заряда. Эти явления также могут происходить вследствие порчи продукта при окислении, внесения загрязнений, нарушений типового состава и технологии производства. Кроме того, входящие в состав масел полярные вещества способны взаимодействовать друг с другом, образуя нестабильные надмолекулярные образования (ассоциаты). Разрушение этих образований при термическом воздействии обуславливает перемещение ранее связанных электрических зарядов, т.е. сопровождается термостимулированными токами (ТСТ). Полученные экспериментальные данные при анализе масел

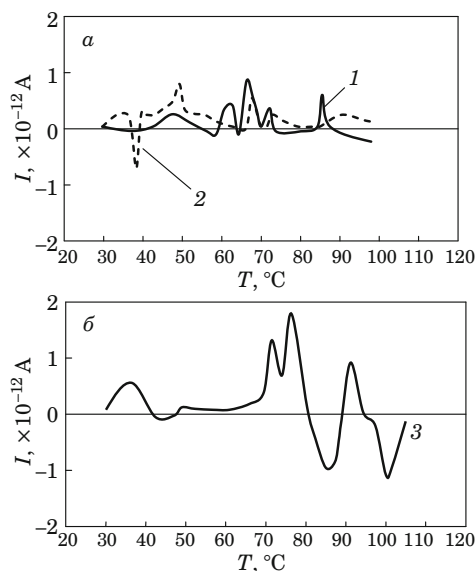


Рис. 1. Спектры ТСТ образцов оливкового масла (усреднение по шести измерениям): *а* — исходного (1) и после термообработки (2); *б* — подвергнутого окислению (3)

методом термоактивационной токовой спектроскопии [13 – 15] подтвердили возможность идентификации вида масла на основе спектра ТСТ.

Исследовали образцы оливкового масла (Deguste Extra Virgin, Испания): 1) исходные; 2) термически обработанные на воздухе (медленно доводили до кипения и затем охлаждали); 3) подвергнутые естественной порче в процессе длительного хранения (два года после заявленного изготовителем срока годности) при комнатной температуре без доступа воздуха.

ТСТ, протекающие в образцах при их линейном нагреве (скорость $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, температура до $120\text{ }^\circ\text{C}$), измеряли в диапазоне $10^{-13} - 10^{-10}\text{ A}$ (погрешность не более 5 %). В результате получали спектр ТСТ — кривую, представляющую собой зависимость тока от температуры. Для улучшения фиксации исследуемого образца между электродами применяли «носитель» диэлектрической жидкости — электрически инертный порошок SiO_2 (пробу масла смешивали с навеской SiO_2 в соотношении 1:2 и анализировали полученную смесь).

Установили, что спектр ТСТ исходных образцов (рис. 1, *а*, кривая 1) имеет две области локализации токовых пиков: в диапазоне $60 - 75$ и вблизи $85\text{ }^\circ\text{C}$. На спектре образцов после термообработки (кривая 2) зафиксировали два экстремума вблизи 40 и $50\text{ }^\circ\text{C}$ (пики в высокотемпературной области выражены слабо).

Анализ спектра ТСТ образца в состоянии порчи (кривая 3) позволяет говорить о существенном изменении электрофизической картины. Пики в данном случае сгруппированы в низко- ($35\text{ }^\circ\text{C}$, $0,5\text{ пА}$), средне- ($70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$, до 2 пА)

и высокотемпературном ($90 - 95\text{ }^\circ\text{C}$, 1 пА) диапазонах. Присутствуют также пики отрицательной полярности при 85 и $100\text{ }^\circ\text{C}$. Можно предположить, что повышение химической активности ассоциатов и перестройка их структуры, в том числе кооперирование в более крупные образования с заметно большим количеством связанного заряда, — следствие порчи. Этот заряд в ходе анализа релаксирует в широком диапазоне температур, т.е. значительно менее предсказуемо. Отметим, что органолептически у окисленных образцов выявили специфический ярко выраженный запах и привкус олифы, помутнение, наличие хлопьеобразной взвеси и осадка.

Известно, что оливковое масло содержит главным образом олеиновую и линолевую кислоты, а также малые количества витаминов [16]. Предположительно, нагрев образцов приводит к разрушению малостабильных надмолекулярных образований — ассоциатов, объединяющих триглицериды кислот посредством водородных и донорно-акцепторных связей. Менее стабильные структуры, очевидно, разрушаются при меньших температурах. Вероятен также разрыв глицеридных связей с высвобождением несвязанных в какие-либо координированные структуры молекул ненасыщенных жирных кислот. Эти деструктивные процессы сопровождаются образованием свободных носителей заряда (электрически заряженных фрагментов) и их движением в диэлектрической среде, что дает электрофизический отклик, выраженный в виде токового сигнала (ТСТ). Тем самым, можно говорить о квазиэлектретном эффекте, проявляемом диэлектрическим веществом (маслом) за счет высвобождения связанных зарядов.

Можно предположить, что остатки насыщенных кислот имеют наименьшую химическую активность и склонны к ассоциированию в минимальной степени, мононенасыщенных — в несколько большей мере, а самые химически активные остатки полиненасыщенных кислот — в наибольшей степени. Тогда именно в такой последовательности образующиеся ассоциаты должны располагаться по своей термической стабильности. Исходя из этого, экстремальную область в диапазоне $60 - 75\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 1, *а*, кривая 1) можно сопоставить с токовым откликом на деструкцию малостабильных ассоциатов, составленных триглицеридами мононенасыщенной олеиновой кислоты. В свою очередь, высокотемпературная область — зона распада более стабильных ассоциатов, составленных триглицеридами полиненасыщенных кислот. Термообработка (кривая 2) ведет к частичному разрушению ассоциатов, причем «осколки» еще менее стабиль-

ны, вследствие чего их деструкция дает отклик в виде пиков ТСТ при низких температурах.

Алгоритм исследования растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии приведен на рис. 2. При этом получаемая принципиально новая интегральная электрофизическая характеристика образца представлена в виде распределения токовых пиков по температурной шкале (спектра ТСТ). По виду спектра возможно определение видовой принадлежности масла либо фиксация каких-либо нехарактерных для него диагностических признаков. Кроме того, предлагаемый подход может быть оптимизирован аппаратно и программно: 1) фильтрация сигнала наиболее оптимальным способом (Фурье-преобразование); 2) представление сложных несимметричных и имеющих смещенный профиль Гаусса – Лоренца пиков в виде суммы (свертки) — контура Фойгта; 3) выделение индивидуальных пиков из группы, сформированной наложением двух и более пиков; 4) расчет по индивидуальным токовым пикам значения остаточного заряда электрета [10] по формуле

$$Q_{\text{ост}} = S_0 M_1 M_2 / v,$$

где $Q_{\text{ост}}$ — остаточный заряд электрета (в нашем случае — заряд анализируемого образца, проявляющего квазиэлектретный эффект); S_0 — площадь под кривой термограммы; M_1 и M_2 — масштабы по осям абсцисс и ординат; v — скорость нагрева образца.

Таким образом, проведенные исследования выявили взаимосвязь показателей качества образцов растительного масла с его электрофизическими характеристиками. Химические соединения, входящие в состав масла, способны участвовать в процессах электрической поляризации-деполяризации. Эти процессы специфичны для каждого вида растительного масла и связаны с произошедшими по тем или иным причинам в его составе изменениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А. Методы и средства исследования: курс лекций. — Гомель: Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, 2013. — 212 с.
2. Ухарцева И. Ю., Кадолич Ж. В., Ткачева Л. В. Методы исследования продовольственного сырья и пищевых продуктов и опыт их применения / Потребительская кооперация. 2014. № 1(44). С. 66 – 74.
3. Криштафович В. И., Криштафович Д. В., Еремеева Н. В. Физико-химические методы исследования: учебник для бакалавров. — М.: Дашков и Ко, 2015. — 208 с.
4. Кадолич Ж. В., Деликатная И. О., Цветкова Е. А. Растительные масла: потребительский рынок, фальсификация, методы контроля качества / Потребительская кооперация. 2012. № 4(39). С. 82 – 91.

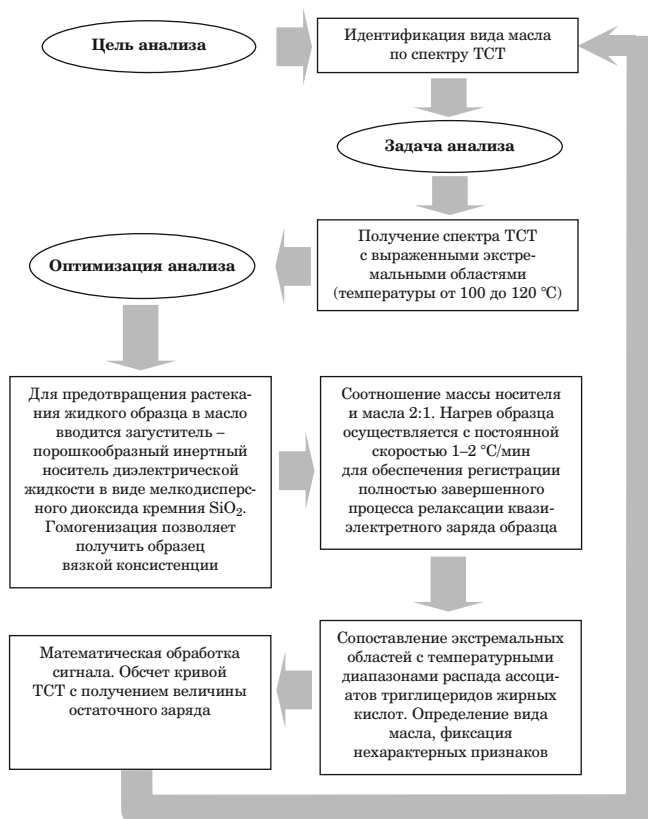


Рис. 2. Алгоритм исследования растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии

5. Лисицын А. Н., Григорьева В. Н. Научные принципы получения экологически безопасных масложировых продуктов / Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 12. С. 40 – 42.
6. Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А., Кадолич Ж. В. Применение метода изотермической деполяризации в пищевой промышленности / Потребительская кооперация. 2016. № 2(53). С. 77 – 81.
7. Иголкин Б. И. [и др.]. Электропроводность растительных масел в зависимости от температуры и частоты электромагнитных колебаний / Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2011. № 2. С. 278 – 282.
8. Пат. 2517763 РФ, МПК G 01 N 27/06. Способ контроля степени очистки по стадиям рафинации растительных масел / Воловей А. Г. и др.; заявитель и патентообладатель СПбГТЭУ. — № 2012132677/28; заявл. 30.07.12; опубл. 27.05.14. On-line: <http://www.fips.ru>.
9. Пат. 2507511 РФ, МПК G 01 N 27/06. Способ контроля качества (безопасности) растительных масел и расплавленных жиров / Воловей А. Г. и др.; заявитель и патентообладатель СПбГТЭУ. — № 2012132676/28; заявл. 30.07.2012; опубл. 20.02.2014. On-line: <http://www.fips.ru>.
10. ГОСТ 25209–82. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов. — М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1982. — 12 с.
11. Kestelman N., Pinchuk L., Goldade V. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. — Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. — 281 p.
12. Гольдаде В. А. и др. Изучение крейзинга полимеров методом термоактивационной токовой спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. № 10(82). С. 33 – 36.
13. Кадолич Ж. В. и др. Оценка свойств растительных масел методом термоактивационной токовой спектроскопии / Масложировая промышленность. 2013. № 2. С. 20 – 22.
14. Кадолич Ж. В. и др. Рапсовое масло: значимость на рынке Беларуси, основные свойства и перспективный метод иссле-

дования / Вестник Могилевского государственного университета продовольствия. 2015. № 1(18). С. 50 – 55.

15. **Кадоліч Ж. В. и др.** Экспериментальное обоснование выбора идентификационного признака пальмовых масел / Приборы и методы измерений. 2015. № 1(10). С. 99 – 103.
16. **Елисеєва Л. Г. и др.** Товароведение однородных групп продовольственных товаров: учебник для бакалавров. — М.: Дашков и Ко, 2014. — 930 с.

REFERENCES

1. **Ukhartseva I. Yu., Tsvetkova E. A.** Methods and means of research: a course of lectures. — Gomel': Belorusskii torgovo-ekonomicheskii universitet potrebitel'skoi kooperatsii, 2013. — 212 p. [in Russian].
2. **Ukhartseva I. Yu., Kadolich Zh. V., Tkacheva L. V.** Research methods of alimentary raw materials and foodstuffs, and their experience / Potreb. Koop. 2014. N 1(44). P. 66 – 74 [in Russian].
3. **Krishtafovich V. I., Krishtafovich D. V., Eremeeva N. V.** Physicochemical methods of research: a textbook for bachelors. — Moscow: Dashkov i Ko, 2015. — 208 p. [in Russian].
4. **Kadolich Zh. V., Delikatnaya I. O., Tsvetkova E. A.** Vegetable oils: the consumer market, adulteration, quality control methods / Potreb. Koop. 2012. N 4(39). P. 82 – 91 [in Russian].
5. **Lisitsyn A. N., Grigor'eva V. N.** Scientific principles of obtaining environmentally safe fat and oil products / Khran. Pererab. Sel'khozsyrya. 2008. N 12. P. 40 – 42 [in Russian].
6. **Ukhartseva I. Yu., Tsvetkova E. A., Kadolich Zh. V.** Application of the isothermal depolarization method in food industry / Potreb. Koop. 2016. N 2(53). P. 77 – 81 [in Russian].
7. **Igolkin B. I. et al.** Electrical conductivity of vegetable oils as a function of temperature and frequency of electromagnetic oscillations / Nauchn.-Tekhn. Vedom. SPbGPU. 2011. N 2. P. 278 – 282 [in Russian].
8. RF Pat. 2517763, MPK G 01 N 27/06. Method for controlling the degree of purification by the stages of refining vegetable oils / Volovei A. G. et al.; applicant and owner SPbGTÉU. — N 2012132677/28; appl. 30.07.12; publ. 27.05.14. On-line: <http://www.fips.ru>.
9. RF Pat. 2507511, MPK G 01 N 27/06. Method for quality control (safety) of vegetable oils and melted fats / Volovei A. G. et al.; applicant and owner SPbGTÉU. — N 2012132676/28; appl. 30.07.2012; publ. 20.02.2014. On-line: <http://www.fips.ru>.
10. RF State Standard GOST 25209–82. Plastics and polymer films. Methods of determination of surface charges of electrets. — Moscow: Goskomitet SSSR po standartam, 1982. — 12 p. [in Russian].
11. **Kestelman N., Pinchuk L., Goldade V.** Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. — Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000. — 281 p.
12. **Gol'dade V. A. et al.** Study of polymer crazing using thermoactivation current spectroscopy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. N 10(82). P. 33 – 36 [in Russian].
13. **Kadolich Zh. V. et al.** Estimation of properties of vegetable oils by the method of thermoactivation current spectroscopy / Maslozhir. Promyshl. 2013. N 2. P. 20 – 22 [in Russian].
14. **Kadolich Zh. V. et al.** Rapeseed oil: importance in the Belarusian market, basic properties and perspective method of research / Vestn. Mogilev. Gos. Univ. Prodovol'st. 2015. N 1(18). P. 50 – 55 [in Russian].
15. **Kadolich Zh. V. et al.** Experimental justification of identity feature choice of palm oils / Prib. Metody Izmer. 2015. N 1(10). P. 99 – 103 [in Russian].
16. **Eliseeva L. G. et al.** Commodity studies of homogeneous groups of food products: a textbook for bachelors. — Moscow: Dashkov i Ko, 2014. — 930 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-43-45

УДК (UDC) 620.1.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С 3D АРМИРОВАНИЕМ

© Владимир Алексеевич Воронцов, Герман Григорьевич Зайцев,
Лев Владимирович Ким

НИИГрафит, Москва, Россия; e-mail: gerzajcev@yandex.ru

Статья поступила 6 июня 2017 г.

Представлены результаты исследований эмпирических зависимостей между некоторыми характеристиками (удельным электрическим сопротивлением, коэффициентом теплопроводности, динамическим модулем упругости, коэффициентом термического линейного расширения, плотностью) углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) с ортогональным армированием (3D). Характеристики определяли в соответствии с действующими нормативами (ГОСТ и ASTM). На основе результатов испытаний и проведенных расчетов получены формулы, описывающие эмпирические зависимости между характеристиками УУКМ. Формулы позволяют рассчитывать искомые параметры материала по известным характеристикам. Необходимо учитывать, что приведенные эмпирические зависимости справедливы только для УУКМ с ортогональным армированием.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы; удельное электросопротивление; коэффициент теплопроводности; модуль упругости; коэффициент термического линейного расширения; плотность; расчетные формулы.

CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS WITH 3D REINFORCEMENT FUNCTIONAL PROPERTIES DEPENDENCES RESEARCH

© Vladimir A. Vorontsov, German G. Zaitsev, Lev V. Kim

NIIGrafit, Moscow, Russia; e-mail: gerzajcev@yandex.ru

Submitted June 6, 2017.

The article presents the research results on the empirical dependencies of a carbon-carbon composite material (CCCM) with orthogonal reinforcement (3D) characteristics (specific electrical resistance, thermal conductivity coefficient, dynamic elastic modulus, coefficient of thermal linear expansion, density). The definition of these characteristics was made in accordance with the regulatory documents (GOST and ASTM). Based on the tests and calculations results, a number of formulas were obtained that describe the empirical relationships between the characteristics of the material. According to these formulas it is possible to calculate the value of the sought-for material characteristic from known values of one or several characteristics through the calculated constant for a given relationship. It should be noted that the formulas and graphical dependencies given in the article are valid only for this particular material.

Keywords: carbon-carbon composite materials; resistivity; thermal conductivity coefficient; elastic modulus; coefficient of thermal linear expansion; density; design formulas.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) с 3D армированием широко используются в современной технике в качестве конструктивных материалов благодаря их достаточно высокой механической прочности и низкого удельного веса, что особенно важно в аэрокосмической отрасли, на автомобильном и водном транспорте. При этом важно развитие методов диагностики механических, термомеханических

и электрических свойств УУКМ и установление взаимосвязи между параметрами материала.

На сегодняшний день разработаны модели [1 – 2], позволяющие описать с определенной точностью взаимосвязи некоторых параметров (например, удельного электросопротивления и коэффициента теплопроводности, динамического модуля упругости и удельного электросопротивления) УУКМ, однако для различных типов

углеродных материалов подобные аналитические и численные модели сильно отличаются.

В большинстве случаев точность для прогнозирования свойств УУКМ по результатам косвенных (не прямых) измерений недостаточна, а модели взаимосвязи характеристик материала отсутствуют. В таких случаях часто используют эмпирические зависимости одних параметров от других, определенных на основании статисти-

Таблица 1. Результаты определения характеристик УУКМ 3Д

Образец	ρ , мкОм · м	λ , Вт/(м · град)	E , ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, град	γ , г/см ³
1	23,1	52,8	43,9	3,41	1,924
2	19,1	56,6	52,2	3,11	1,928
3	19	59,6	49	3,09	1,93
4	19,1	56,6	52,2	3,4	1,956
5	18,8	64,5	50,4	3,35	1,944
6	18,7	58,9	52,8	3,47	1,956
7	18	67,6	53,1	3,13	1,937
8	17,9	68,2	58,9	3,24	1,953
9	17,3	67,6	54	3,35	1,961
10	17,1	69,1	58,9	3,28	1,96
11	16,8	64,2	53,6	3,38	1,957
12	25,7	48,5	47,2	3,2	1,942
13	25,8	48	47,3	3,38	1,931
14	24,1	46,9	50,5	3,4	1,933
15	25,3	46,6	50,4	3,39	1,932
16	26,1	46,3	46,3	3,37	1,92
17	28	44,8	46,7	3,09	1,93
18	24,8	47,5	47,8	3,05	1,93
19	24,7	46,4	49,4	2,84	1,91
20	26,3	47,6	48,5	3,31	1,91
21	27,2	43,3	47,6	3,21	1,92
22	25,8	47,7	47,8	3,81	1,96
Среднее значение	22,2	54,5	50,4	3,28	1,937
Стандартное отклонение	3,93	8,97	3,83	0,19	0,016
Доверительный интервал при вероятности 0,95	±8,17	±18,65	±7,96	±0,41	±0,034

ческого анализа массива экспериментальных данных.

Особенно полезны для практики оказываются случаи простейших линейных или обратно пропорциональных зависимостей, которые могут существенно облегчить и ускорить диагностику материалов по косвенным измерениям.

Цель работы — определение эмпирических зависимостей между различными характеристиками УУКМ типа 3Д.

Теплофизические и механические параметры УУКМ определяли с использованием стандартных методик и установок. Коэффициент теплопроводности λ и модуль упругости E — двухзондовым [3] и динамическим (по частоте продольных колебаний образцов) методами [4]. Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) измеряли в интервале температур 20 – 1000 °С. Испытывали цилиндрические ($\varnothing 15 \times 20, 20 \times 20$ мм) и призматические (14×14 мм) образцы длиной 150 и 100 мм соответственно. Результаты приведены в табл. 1, 2.

Видно, что произведение удельного электросопротивления ρ на коэффициент теплопроводности λ — постоянная величина [1]:

$$C_1 = \rho\lambda = 1179. \quad (1)$$

Результат определения других эмпирических зависимостей следующий:

$$C_2 = \alpha/\gamma = 1,696, \quad (2)$$

$$C_3 = \sqrt{\rho E} = 33,3, \quad (3)$$

$$C_4 = \alpha\gamma\sqrt{\frac{\rho + \lambda}{E}} = 7,86, \quad (4)$$

где C_i ($i = 1, \dots, 4$) — среднее значение по соответствующим функциям; ρ — удельное электросопротивление, мкОм · м; λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м · град); α — коэффициент термического линейного расширения, град⁻¹; E — динамический модуль упругости, ГПа; γ — удельная плотность, г/см³.

На рисунке приведены графики зависимостей $\lambda = C_1/\rho$, $E = C_3^2/\rho$ и $\alpha = C_2\gamma$.

Таблица 2. Статистические параметры эмпирических зависимостей (1) – (5)

Статистический параметр	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Среднее значение	1178,9	1,696	33,3	7,86	96,5
Относительная погрешность (определяли как отношение доверительного интервала к среднему значению), %	2,16	2,46	2,80	3,12	2,06
Стандартное отклонение	12,27	0,02	0,45	0,12	0,96
Доверительный интервал при вероятности 0,95	±25,52	±0,042	±0,93	±0,25	±1,98
Коэффициент вариации, %	1,04	1,18	1,35	1,50	0,99

Для универсальной эмпирической зависимости можно записать

$$C_5 = \sqrt{\frac{\rho \lambda E}{\alpha \gamma}} = 96,6. \quad (5)$$

Несмотря на лучшие показатели по относительной погрешности и коэффициенту вариации ее нельзя использовать в формулах (1) – (4). Вместе с тем как самостоятельная эмпирическая зависимость формула (5) может быть полезна при анализе физических характеристик материала.

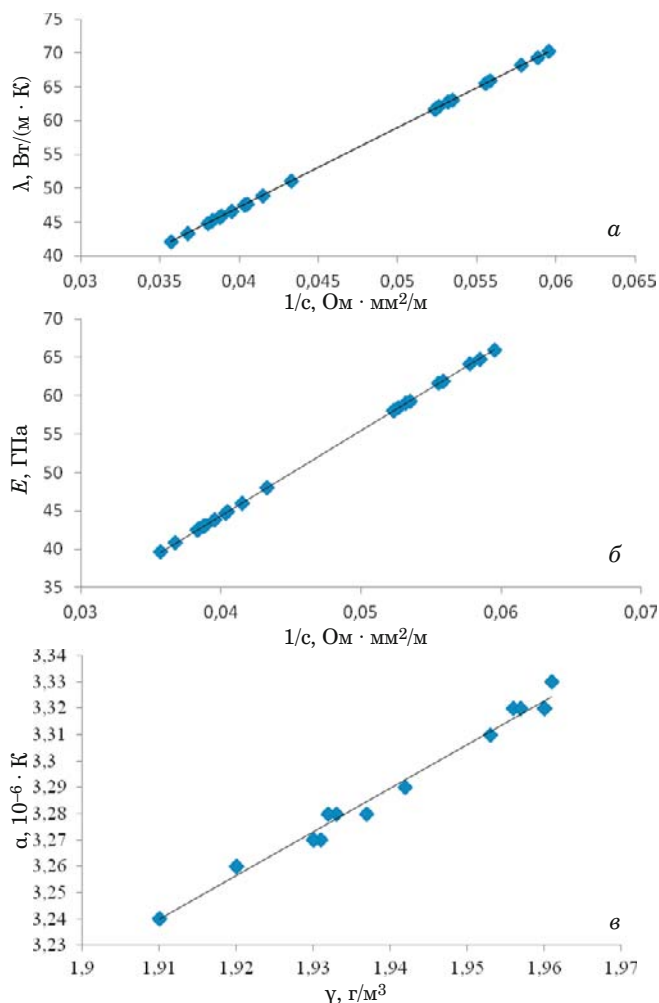
Таким образом, в результате проведенных исследований определены такие характеристики УУКМ типа 3D, как коэффициент теплопроводности, удельное электросопротивление, динамический модуль упругости, коэффициент термического линейного расширения и удельная плотность. На основании полученных данных предложены эмпирические зависимости, позволяющие расчетным путем находить неизвестные параметры материала по его известным характеристикам. Полученные результаты могут быть использованы при диагностике УУКМ с 3D армированием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лутков А. И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. — М.: Металлургия, 1990. — 85 с.
2. Вергильев Ю. С., Деев А. Н., Козлов Н. И. и др. Конструкционные материалы на основе графита: сб. тр. / НИИ-графит. — М.: Металлургия, 1970. С. 94 – 98.
3. ГОСТ 23776–79. Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1979.
4. ASTM E 1875–13. Standard test method for dynamic young modulus, shear modulus and poisson ratio by sonic resonance. On line: www.astm.org.

REFERENCES

1. Lutkov A. I. Thermal and electrical properties of carbon materials. — Moscow: Metallurgiya, 1990. — 85 p. [in Russian].



Графики зависимостей $\lambda = C_1/\rho$ (а), $E = C_3^2/\rho$ (б) и $\alpha = C_2\gamma$ (в)

2. Vergil'ev Yu. S., Deev A. N., Kozlov N. I., et al. Structural materials based on graphite: Collections of works / NIIGrafit. — Moscow: Metallurgiya, 1970. P. 94 – 98 [in Russian].
3. RF State Standard GOST 23776–79. Methods for measuring the electrical resistivity. — Moscow: Gosudarstvennyi komitet SSSR po standartam, 1979.
4. ASTM E 1875–13. Standard test method for dynamic young modulus, shear modulus and poisson ratio by sonic resonance. On line: www.astm.org.

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-46-55

УДК (UDC) 620.178.2:620.192.7

**АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР
ВЯЗКОХРУПКОГО ПЕРЕХОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ ТОРМОЖЕНИЯ
ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЧИСЛЕННОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ МКЭ****© Алексей Витальевич Ильин, Дмитрий Михайлович Артемьев,
Владимир Юрьевич Филин**НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия;
e-mail: npk3@crism.ru*Статья поступила 17 января 2017 г.*

При обосновании применимости сталей для изготовления конструкций, работающих при низких температурах, широко используют различные методики контроля температур вязкохрупкого перехода. Наиболее физически обоснованной, но и трудоемкой является методика определения температуры торможения хрупкого разрушения T_a при испытаниях крупногабаритных образцов-пластин. В связи с этим возникает задача обоснования возможности оценки температуры T_a по результатам более простых испытаний, применяющихся при сертификационных испытаниях листового проката низколегированных сталей. К их числу относятся испытания для определения «температуры нулевой пластичности» (NDT), а также температурных зависимостей вида излома (при статическом изгибе — температура $T_{кб}$, при ударном изгибе — температура $DWTT$). На основе численного моделирования МКЭ процесса распространения трещины в образце при определении NDT установлено, что полученная в эксперименте температура соответствует конкретному значению критического коэффициента интенсивности напряжений при торможении трещины в условиях плоской деформации — K_{Ia} . Это значение пропорционально пределу текучести материала при данной температуре σ_Y . На основании результатов предшествующей работы авторов, связывающих температуру T_a с величинами K_{Ia} , σ_Y при данной температуре и толщиной листового проката t , предложено корреляционное соотношение температур NDT и T_a , учитывающее толщину материала и его предел текучести. Для связи вида излома проб натурной толщины проката с температурой торможения трещины ($T_{кб}$) выполнено численное моделирование распространения разрушения в образце с тупым надрезом. Методика моделирования заключается в назначении условий хрупкого и вязкого разрушений, выполняемых в объеме элемента типа solid фиксированного размера. Показано, что вид излома пробы, нагружаемой изгибом в условиях полномасштабной текучести, трактуемый как отношение количеств элементов, «разрушившихся» по хрупкому механизму, к общему количеству элементов в плоскости разрушения, действительно коррелирует с условием торможения трещины в широкой пластине, нагружаемой растяжением в номинально упругой области. Прогнозируется, что температура $T_{кб}$, определяемая как соответствующая 70 % вязкой составляющей в изломе, лежит существенно ниже температуры T_a .

Ключевые слова: вязкохрупкий переход; трещиностойкость; низколегированная хладостойкая сталь; нестабильное распространение и торможение трещины; метод конечных элементов.

**ESTIMATION OF CRITICAL TEMPERATURES OF BRITTLE-DUCTILE TRANSITION
AND BRITTLE FRACTURE ARREST CORRELATION BASED
ON FINITE ELEMENT MODELLING****© Aleksey V. Ilyin, Dmitriy M. Artemiev, Vladimir Yu. Filin**

NRC “Kurchatov Institute” — CRISM “Prometey”, St. Petersburg, Russia; e-mail: npk3@crism.ru

Submitted January 17, 2017.

In justifying the applicability of the steels for the manufacture of structures operating at low temperatures various methods of temperature control of viscous-brittle transition are widely used. The most

physically reasonable, but also the most time consuming is the method of determining the temperature brittle fracture arrest (T_a), when testing large-scale specimens-plates. In this connection there is a problem to justify the prediction temperature T_a on the results of the more simple tests used in certification testing of sheets of low alloy steel. These include widely used test to determine the NDT — “temperature of zero plasticity”, and testing to determine the temperature dependency of the fracture type (T_{kb} temperature — the static bending temperature, $DWTT$ temperature — in impact bending). By numerical FEM simulation of the process of crack propagation in the specimen NDT received that determined in these tests the temperature of NDT corresponds to the critical stress intensity factor K_{Ia} during the crack arrest under plane strain conditions. This value is proportional to the material yield strength σ_Y at given temperature. Based on the results of previous work of the authors linking temperature T_a to the values of K_{Ia} , σ_Y at given temperature and thickness of sheet metal t , correlation the ratio of the temperatures NDT and T_a , taking into account the material thickness and its yield stress is proposed. To link the fracture of full thickness specimen with the crack arrest conditions, the numerical simulation of crack propagation in the specimen with a blunt notch T_{kb} specimens was performed. It is shown fracture of specimens, loaded in full-scale yield, interpreted as the ratio of the quantities of the elements that “destroyed” by brittle mechanism, to the total number of elements in the plane of the fracture is in correlation with the condition of the crack arrest in a wide plate, loaded by the tension in the nominally elastic region. It is projected that in the determination of T_{kb} as the temperature corresponding to 70% of the viscous component in the fracture, it lies significantly below the temperature T_a .

Keywords: brittle-ductile transition; fracture toughness; low-alloyed cold-resistant steel; unstable propagation and arrest of a crack; finite element method.

При выборе материала (листвого проката и поковок из углеродистых и низколегированных сталей) для конструкций, работающих при низких температурах, условием его применимости является в общем случае выполнение неравенства

$$T_d \geq T_{test}, \quad (1)$$

где T_d — минимальная температура эксплуатации конструкции; T_{test} — критическая температура вязкохрупкого перехода, определенная по результатам сертификационных или сдаточных испытаний.

При этом методики проведения испытаний для определения T_{test} могут существенно отличаться. Для конструкций ответственного назначения наиболее часто используют следующие методики.

1. Определение NDT (*Nil ductile temperature*) — температуры нулевой пластичности образцов с хрупкой наплавкой и надрезом в ней при ударной нагрузке [1] (применяют в судостроении, а также для материалов сосудов давления). NDT находят как наивысшую температуру, при которой происходит разрушение образца.

2. Испытание $DWTT$ (*Drop weight tear test*) на вертикальных копрах образцов натурной толщины с острым надрезом [2] (проводят при производстве труб для магистральных трубопроводов); его результатом является оценка вида излома. Температуру $DWTT$ определяют как минимальную, при которой еще регистрируется преимущественно вязкий (волокнистый) вид излома (около 80 % волокнистой составляющей в изломе).

3. Определение критической температуры на больших образцах (T_{kb}). При этом оценивают вид

излома пробы натурной толщины с надрезом при испытаниях на статический изгиб. Температура T_{kb} соответствует 70 % волокнистой составляющей в изломе [3]. Этот способ близок к испытаниям $DWTT$ и часто дает схожие с ними результаты. Однако он имеет преимущество при испытаниях металла больших толщин, поскольку испытания $DWTT$ сталей, особенно высокопрочных, толщиной более 20 мм требуют копров большой мощности.

Проведение всех перечисленных испытаний предусмотрено Правилами Российского морского регистра судоходства (РМРС) [3, 4]. Одновременно с этим существует практика проведения испытаний крупномасштабных образцов-пластин с наведенной в их рабочей части трещиной, значительно более дорогостоящих и трудоемких, но считающихся наиболее представительными. Испытания по методике ESSO также включены в новую редакцию Правил Регистра для корпусных материалов контейнеровозов по требованиям международной организации МАКО, но проводятся они только за рубежом. В работе [5] на базе численного моделирования МКЭ рассмотрены условия торможения и распространения хрупкого разрушения применительно к таким испытаниям. Получено, что при номинально упругом нагружении может быть определено некоторое граничное значение относительной трещиностойкости материала

$$\beta = \frac{1}{t} \left(\frac{K_{Ia}}{\sigma_Y} \right)^2 = \beta_{crit}, \quad (2)$$

разделяющее в образце область торможения и область распространения хрупкого разрушения в

этой пробе. Здесь t — толщина пластины; σ_Y — предел текучести; K_{1a} — величина, рассматриваемая как параметр трещиностойкости материала при торможении трещины, определенный для условий плоской деформации и соответствующий принимаемому локальному критерию хрупкого разрушения.

Из предложенной в работе [5] модели распространения разрушения в условиях смешанного напряженного состояния — плоская деформация (ПД)/плоское напряженное состояние (ПНС) — следует, что величина β_{crit} зависит от предела текучести σ_Y и критической деформации ε_{cr} материала в условиях ПНС. Температура T_a , при которой отношение K_{1a}/σ_Y не ниже, чем следующее из условия (2), должна рассматриваться как наиболее значимая температура вязкохрупкого перехода для рассматриваемой стали, характеризующая хладостойкость материала при данной толщине t .

Поскольку прямое определение температуры T_a требует трудоемких и затратных испытаний, уникального по развиваемым усилиям испытательного оборудования, в связи с чем не может быть использовано для постоянного контроля качества серийной продукции, целесообразно проанализировать ее соотношение с упомянутыми выше критическими температурами. В первую очередь представляют интерес ее корреляции с NDT , которая рассматривается как референсная температура для определения величины K_{1a} , и с температурой $T_{кб}$, при определении которой образец разрушается в совершенно иных условиях (статическом изгибе при полномасштабной текучести), и регистрируется информация — содержание волокнистой составляющей в изломе (%), которая до настоящего времени не анализировалась в терминах механики разрушения. Так, в стандарте BS 7910 [6] приведена зависимость

$$K_{1a} = 29,45 + 1,344 \exp(0,0261 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}(T - NDT) + 2,32) [\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}], \quad (3)$$

согласно которой при температуре $T = NDT$ получим $K_{1a} = 43,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Однако возможность использования этого соотношения в широком диапазоне изменения прочности стали не ясна — представляется физически необоснованным отсутствие в нем характеристик материала.

Для температуры $T_{кб}$ на основе экспериментальных данных, полученных для судостроительных сталей нормальной и повышенной прочности толщиной до 40 мм ранее предложена формула [7]

$$T_a = 0,9T_{кб} - 10 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

Теоретическое обоснование этой корреляции отсутствует, поэтому и нет понимания ее надежности.

Для решения проблемы обоснования корреляций критических температур, получаемых по различным методикам, в программном комплексе ANSYS выполнены численные исследования МКЭ, результаты которых представлены ниже. Поскольку во всех случаях развитие разрушения следовало рассматривать в условиях смешанного (ПД/ПНС) напряженного состояния на фронте трещины, задачи ставили в трехмерной постановке, используя объемные элементы типа solid с квадратичной функцией формы.

Численный анализ оценки NDT

Цель выполнения расчетов МКЭ — определение условий старта трещины из хрупкой наплавки и ее распространения в образце в терминах механики разрушения. Для этого использовали расчетную модель образца типа P-1 согласно [1]. Из-за наличия двух осей симметрии рассматривали 1/4 образца (рис. 1, а). Моделировали нагружение образца в квазистатической постановке по схеме трехточечного изгиба. Для исключения пластического деформирования у линии опор и линии приложения нагрузки в модель ввели упругие вставки из пластически не деформируемого материала. Деформирование исследуемого металла (основного) и металла наплавки при напряжениях $\sigma \geq \sigma_Y$ моделировали зависимостью

$$\sigma = \sigma_Y(\varepsilon/\varepsilon_Y)^n, \quad (5)$$

где n — показатель деформационного упрочнения; $\varepsilon_Y = \sigma_Y/E$ — деформация текучести.

Для металла хрупкой наплавки принимали $\sigma_Y = 800 \text{ МПа}$, $n = 0,06$; предел текучести материала образца варьировали в диапазоне 300 – 1100 МПа при том же значении n (расчеты показали, что из-за относительно небольших пластических деформаций, предшествующих разрушению, влияние этого параметра на результат расчета отсутствует). При анализе варьировали высоту наплавки h в диапазоне, заданном стандартом [1] — от 4 до 8 мм. Форму проплавления моделировали дугой окружности, опирающейся на крайние точки сопряжения валика наплавки с поверхностью пластины и внедряющейся на глубину проплавления, принятую равной 2 мм согласно наблюдениям фактической геометрии проплавления в изломах в ходе серийных испытаний по Программам Регистра (рис. 1, б).

Основной особенностью определения NDT , позволяющей четко получать результат по критерию разрушения образца (распространению хрупкого разрушения до боковых его граней),

является проведение испытаний на опоре регламентируемых размеров с ограничителем прогиба: либо образец разрушается при относительно небольших пластических деформациях, либо опирается на ограничитель и дальнейшее его разрушение невозможно. Применительно к образцам типа Р-1 максимальный прогиб составляет 7,6 мм. Поскольку нас интересует оценка предельно высокой трещиностойкости материала, при которой еще происходит разрушение образца, нагружения изгибом моделировали до достижения предельного прогиба, после чего это перемещение фиксировали и осуществляли виртуальное продвижение трещины раскреплением узлов в плоскости симметрии XZ .

Принимали, что исходная трещина занимает всю площадь хрупкой наплавки до границы сплавления с основным металлом. Такое предположение не является чрезмерно консервативным, поскольку согласно ASTM E 208 хрупкое разрушение металла наплавки при ударе должно происходить даже при температуре на 60 °C выше предполагаемой *NDT*. Фронт развития трещины в основном металле моделировали контурами овальной формы, концентрическими по отношению к овальному исходному контуру проплавления (участки от оси OX до пунктирной линии продолжения контура наплавки), и четвертями окружностей, перпендикулярными поверхности в точке выхода на нее (см. рис. 1, б). Таким образом, была достигнута равномерность величины подраста трещины по ее фронту на каждом шаге. Шаг подраста трещины d не был постоянным — на первых двух шагах принималось $d_1 = d_2 = 0,1$ мм, а при $i > 2$ шаг увеличивался по формуле $d_{i+1} = 1,2d_i$.

Коэффициент интенсивности напряжений на каждом i -м шаге определяли по методу регистрации изменения упругой энергии образца:

$$K_{1(i)} = \sqrt{\frac{G(i)E}{1-\nu^2}}, \quad (6)$$

где E — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона;

$$G(i) = \frac{w_e(i-1) - w_e(i)}{f(i)}, \quad (7)$$

w_e — упругая энергия образца.

Результаты серии расчетов при варьируемых значениях σ_Y и h позволяют сделать следующие выводы.

1. При заданном методикой определения *NDT* ограничении прогиба образца старту трещины фактически предшествует достижение условия «пластического шарнира»: зависимость нагрузка — прогиб выходит на плато, соответ-

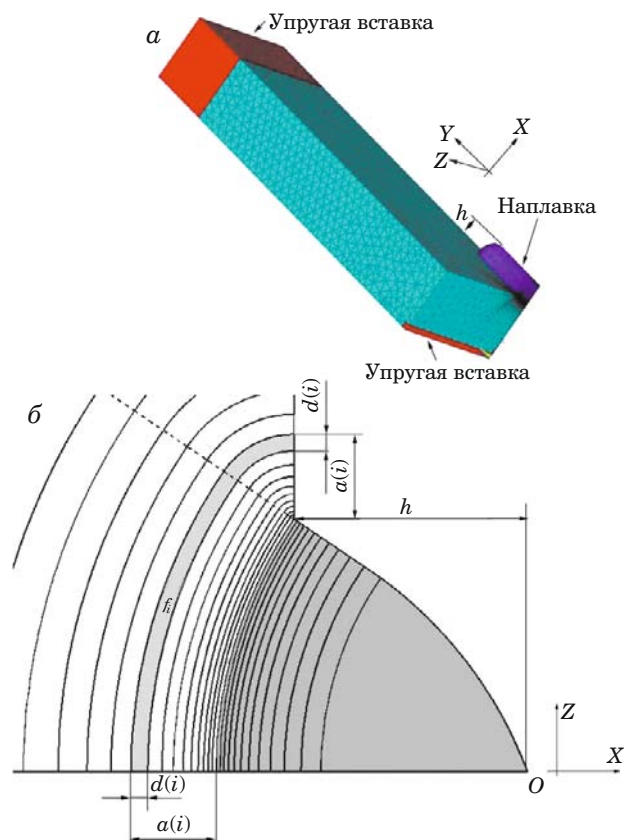


Рис. 1. Общий вид модели МКЭ (а) и схематизация фронта распространения трещины (б)

ствующее предельной несущей способности образца при изгибе. Только при $\sigma_Y > 1000$ МПа из-за роста упругой составляющей перемещения предельная нагрузка на образец не достигается.

2. Зависимости K_1 от размера трещины a , измеряемого по оси X от линии сплавления, получаемые при фиксированном прогибе, оказываются монотонно возрастающими. Это означает, что трещина, стартовавшая из хрупкой наплавки, не может остановиться как минимум на нескольких миллиметрах своей траектории. Дальнейшее распространение хрупкого разрушения зависит, в частности, от анизотропии свойств материала [8]. На рис. 2 приведены данные, полученные для сталей с различными пределами текучести при крайних значениях высоты усиления наплавки: h равно 4 и 8 мм.

3. Влияние изменений высоты валика наплавки на зависимости $K_1(a)$ в пределах допуска стандарта оказывается незначительным.

На рис. 3 представлена итоговая зависимость стартовых значений K_1 от предела текучести материала. Из факта получения возрастающих зависимостей $K_1(a)$ следует, что они могут рассматриваться как значения K_{1a} , соответствующие *NDT*. Они оказываются приблизительно пропорциональными величине σ_Y , что может быть объ-

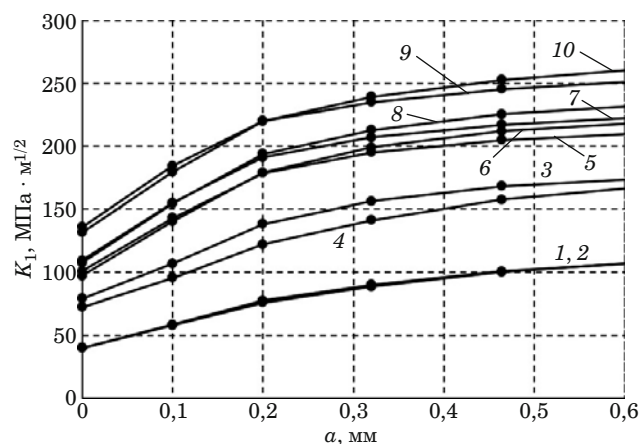


Рис. 2. Расчетные зависимости $K_I(a)$ для двух размеров наплавки: 1, 3, 5, 7, 9 — $h = 8$ мм; 2, 4, 6, 8, 10 — $h = 4$ мм; 1, 2 — $\sigma_Y = 300$ МПа; 3, 4 — $\sigma_Y = 500$ МПа; 5, 6 — $\sigma_Y = 700$ МПа; 7, 8 — $\sigma_Y = 800$ МПа, 9, 10 — $\sigma_Y = 1100$ МПа

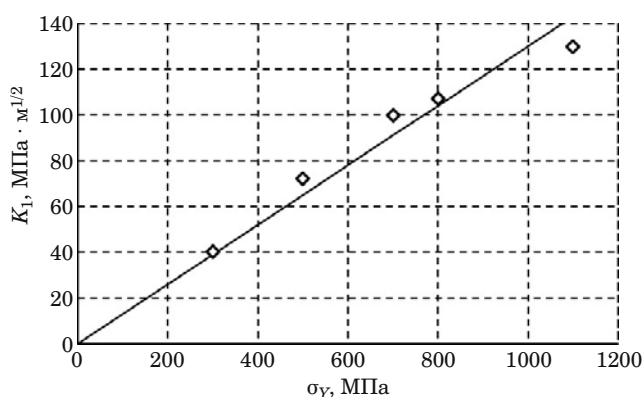


Рис. 3. Зависимость коэффициента интенсивности напряжений K_{Ia} от предела текучести при разрушении образца при NDT

яснено отмеченным выше соответствием максимально допускаемого оснасткой прогиба образца нагрузке пластического шарнира, пропорциональной пределу текучести. Данная корреляция описывается формулой

$$K_{Ia}|_{T=NDT} = 0,13\sigma_Y [\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}]. \quad (8)$$

Сопоставляя этот результат с известными литературными данными, можно отметить следующее.

Совпадение прогноза по формуле (8) с рекомендациями стандарта [6] получается лишь при $\sigma_Y = 320$ МПа, т.е. (по терминологии Правил Регистра) для сталей повышенной прочности.

В работе [9] для низколегированной стали и металла сварного шва с пределом текучести в диапазоне 480 – 540 МПа приведены результаты определения K_{Ia} по методике Кросли – Риплинга [10], близкой к методике Робертсона. При NDT найденные значения K_{Ia} находятся в диапазоне

70 – 90 МПа · м^{1/2}, что ближе к оценкам по формуле (8) для данного уровня σ_Y , чем к оценке по BS 7910.

Исходя из формулы (8), можно проанализировать корреляцию между NDT и температурой T_a . Примем, что температурная зависимость K_{Ia} аналогична зависимости, широко используемой для описания статической трещиностойкости:

$$K_{Ia} = 30 + A \exp[0,02^\circ\text{C}^{-1}(T - NDT)] [\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}]. \quad (9)$$

Тогда $A = (0,13\sigma_Y - 30) [\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}]$ и из формул (2), (9) следует

$$T_a = NDT + 50^\circ\text{C} \ln \frac{\sqrt{\beta_{crit} t \sigma_Y} - 30}{0,13\sigma_Y - 30}. \quad (10)$$

Например, для стали с пределом текучести 600 МПа величина $\beta_{crit} = 0,74$ [5]. Тогда получаем следующие соотношения T_a и NDT при t , равном 20, 30, 50 мм соответственно:

$$\begin{aligned} T_a &= NDT - 5^\circ\text{C}; \quad T_a = NDT + 10^\circ\text{C}; \\ T_a &= NDT + 29^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad (11)$$

В целом полученное различие температур T_a и NDT оказывается близким к температурному запасу, вводимому в разделе 3.5 «Сталь для конструкций, работающих при низких температурах» части XIII «Материалы» Регистра [4]. Согласно указанному источнику для сталей категории Агс, применяемых без ограничений до минимальной расчетной температуры T_d , должны, в частности, выполняться следующие соотношения при $t = 25 - 30$, $t = 30 - 40$, $t = 40 - 50$ мм соответственно:

$$\begin{aligned} T_d &\geq NDT + 15^\circ\text{C}; \quad T_d = NDT + 20^\circ\text{C}; \\ T_d &= NDT + 25^\circ\text{C}. \end{aligned} \quad (12)$$

Таким образом, результаты численных исследований в целом подтверждают экспериментально установленную корреляцию T_a и NDT , поскольку физическое содержание условий (12) сводится именно к выполнению требования $T_d \geq T_a$ [11]. Однако, как было показано в работе [11], это можно утверждать лишь для случая, когда материал достаточно изотропен по сопротивлению распространению хрупкого разрушения в направлении толщины (проба NDT) и вдоль проката (крупномасштабные образцы для определения T_a), тогда как для сталей ТМО по результатам определений NDT возможна ошибка оценки T_a в опасную сторону. В связи с этим в новой редакции Правил Регистра для проката толщиной от 50 мм предусмотрен арбитражный вид испытаний для определения NDT с расположением об-

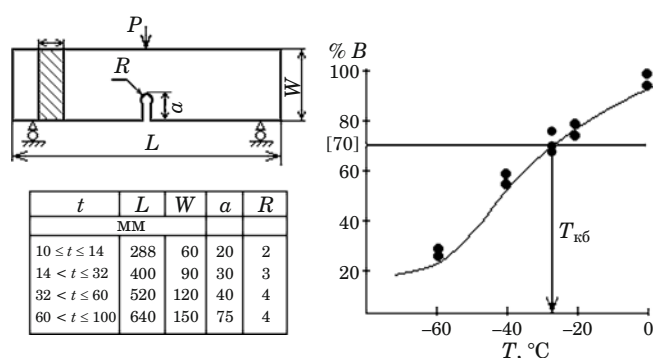


Рис. 4. Схема образца с основными размерами и принцип определения $T_{кб}$ по результатам испытаний серии образцов

разцов по толщине проката, что обеспечивает то же направление распространения разрушения, что и в крупномасштабных образцах.

Численный анализ оценки $T_{кб}$

Целью моделирования МКЭ испытаний по методике определения $T_{кб}$ было нахождение связи вида излома этих образцов с результатами анализа условий распространения или торможения трещины при испытаниях образцов-пластин с исходной трещиной при номинально упругом нагружении, представленными в работе [5]. Здесь применены та же методика моделирования продвижения трещины и те же локальные критерии хрупкого и вязкого разрушения, что и при оценках условий распространения/торможения трещины. Использовали сеточную аппроксимацию с кубическими solid-элементами фиксированного размера 0,5 мм по всему объему зоны разрушения; рассматривали условия хрупкого разрушения, происходящего при максимальных главных напряжениях σ_1 в объеме элемента, превышающих $2,2\sigma_y$ или $2,4\sigma_y$. В качестве условия вязкого разрушения принимали достижение в объеме элемента интенсивности деформации более 0,3. На рис. 4 представлены эскиз образца с основными размерами, изменяющимися в зависимости от диапазона толщин проката t , и пример процедуры определения критической температуры $T_{кб}$ (B — процентное содержание вязкой составляющей в изломе).

Основные отличия рассматриваемой задачи от задач, решаемых в статье [5], заключаются в следующем:

вместо исходной трещины образец имеет боковой надрез с достаточно большим радиусом притупления (не менее 2 мм), поэтому наиболее вероятен старт разрушения по вязкому механизму, что и наблюдается экспериментально;

разрушение образца с тупым надрезом происходит в области больших номинальных пластиче-

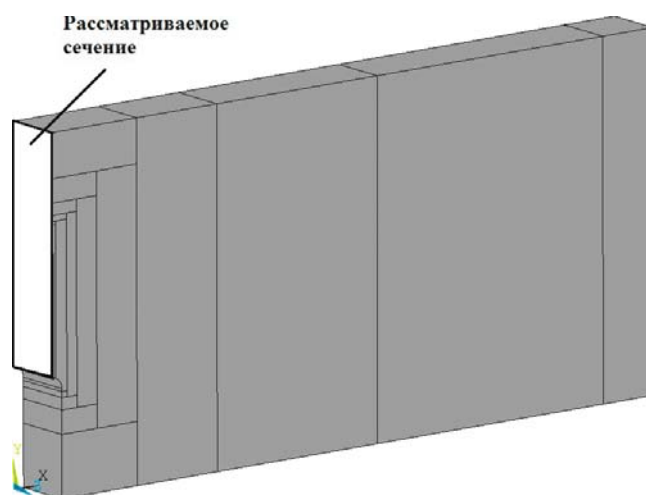


Рис. 5. Геометрия расчетной модели с разбиением на объемы с различной дискретизацией сетки конечных элементов; рамкой выделена область с размерами элементов 0,5 мм

ских деформаций, т.е. в условиях [5], когда однозначная связь принятых локальных критериев хрупкого разрушения с параметрами механики разрушения отсутствует.

Благодаря наличию двух осей симметрии моделировали 1/4 образца. На рис. 5 выделена область мелкой сеточной аппроксимации. Для исключения пластического деформирования у линии опор и линии приложения нагрузки в модель вводили упругие вставки из пластически недеформируемого материала. Диаграмма деформирования материала описывалась степенной зависимостью (5) при $n = 0,06$; расчеты выполняли для металла с пределом текучести $\sigma_y = 600$ МПа (как и в работе [5]).

Отличительной особенностью методики определения $T_{кб}$ [3] по сравнению с близкой к ней методикой *DWTT* является применение образцов, размеры которых связаны с толщиной (см. рис. 4) — в методике *DWTT* варьируется лишь толщина образца, а размеры образца в плане остаются постоянными. При исследовании влияния толщины на характер излома моделировали образцы номинальных размеров (см. рис. 4).

Методика проведения численного эксперимента заключалась в следующем:

поэтапно решали упругопластическую задачу при монотонно возрастающем перемещении точек приложения нагрузки вплоть до выполнения в каких-либо элементах в плоскости симметрии условия хрупкого или вязкого разрушения;

при «замороженных» перемещениях выполняли поэтапное раскрепление узлов «разрушенных» элементов в плоскости симметрии до прекращения продвижения разрушения;



Рис. 6. Излом образца при определении $T_{кб}$ с волокнистым участком излома у надреза и преобладающим хрупким разрушением

после прекращения развития разрушения при зафиксированном перемещении возобновляти нагружение с заданными приращениями перемещений и т.д.

В качестве параметра нагрузки для возможности сопоставления образцов различных сечений использовали приведенные напряжения — номинальные напряжения $\sigma_{ном}$, вычисленные для нетто-сечения образца:

$$\sigma_{ном} = \frac{PL_1}{4} \frac{6}{t(W-a)^2}, \quad (13)$$

где P — нагрузка; W , a , t — размеры образца (см. рис. 4); L_1 — расстояние между опорами.

Можно выделить следующие особенности полученных результатов для всех рассмотренных вариантов по толщине и принятому критерию хрупкого разрушения.

1. Старту разрушения предшествует достижение нагрузки, соответствующей предельной несущей способности образца. Максимальные значения $\sigma_{ном}$ оказываются близкими к $2\sigma_Y$. Это объясняется возрастанием момента сопротивления образца [второй сомножитель в (13)] в 1,5 раза за счет формирования «пластического шарнира», а также последующим увеличением нагрузки более чем в 1,3 раза по отношению к

предельной при изгибе гладкой пластины того же сечения за счет торможения развития пластических деформаций в нетто-сечении образца с глубоким краевым надрезом. Это значение «коэффициента возрастания предельной нагрузки» соответствует результатам аналитического решения Л. М. Качанова задачи об изгибе полосы с глубоким вырезом [12] при $(W-a)/[(W-a) + R] \rightarrow 1$. Поэтому можно считать, что несмотря на наличие достаточно большого радиуса надреза R характеристики жесткости напряженного состояния в нетто-сечении образца $T_{кб}$ при старте трещины не ниже, чем в стандартных образцах балочного типа с трещиной (типа SENB).

2. Разрушение образца в целом прогнозируется по выполнению критерия вязкого разрушения на поверхности надреза в зоне максимальных деформаций. Это соответствует экспериментально наблюдаемой ситуации: даже при температуре почти 100 %-го хрупкого разрушения образца к поверхности надреза примыкает участок волокнистого излома (рис. 6).

3. При увеличении толщины образца и (или) снижении уровня критических напряжений хрупкого разрушения вид спадающих участков диаграмм деформирования изменяется (рис. 7). Монотонное снижение нагрузки, когда при проведении численного эксперимента необходимо подгружение образца на каждом этапе решения для продвижения трещины, заменяется проскоками хрупкого разрушения при «замороженном» перемещении (см. рис. 7).

На рис. 8 представлены соответствующие диаграммам деформирования картограммы моделей изломов: a — локализованные островки хрупкого разрушения при преобладании вязкого; b — вязкое разрушение, локализованное в приповерхностных зонах (моделирует образование «губ среза»); c — преобладание туннелирования по механизму хрупкого разрушения при полном отсутствии страгивания трещины на ее начальном фронте у поверхности. Информация по соотношению количества элементов, «разрушенных» по условиям хрупкого или вязкого разрушений, обобщена в таблице и интерпретирована как ожидаемое процентное содержание кристаллической составляющей в изломе. Из определения температуры $T_{кб}$ как отвечающей 70 % вязкой составляющей в изломе следует, что картины изломов соответствуют этой температуре при $t = 10 - 12$ мм для условия разрушения $\sigma_1 > 2,4\sigma_Y$ и при $t < 10$ мм для $\sigma_1 > 2,2\sigma_Y$.

На основе полученных результатов проанализируем корреляцию между температурами $T_{кб}$ и T_a . В работе [5] применяемые при моделировании локальные условия хрупкого разрушения связывались с определенной трещино-

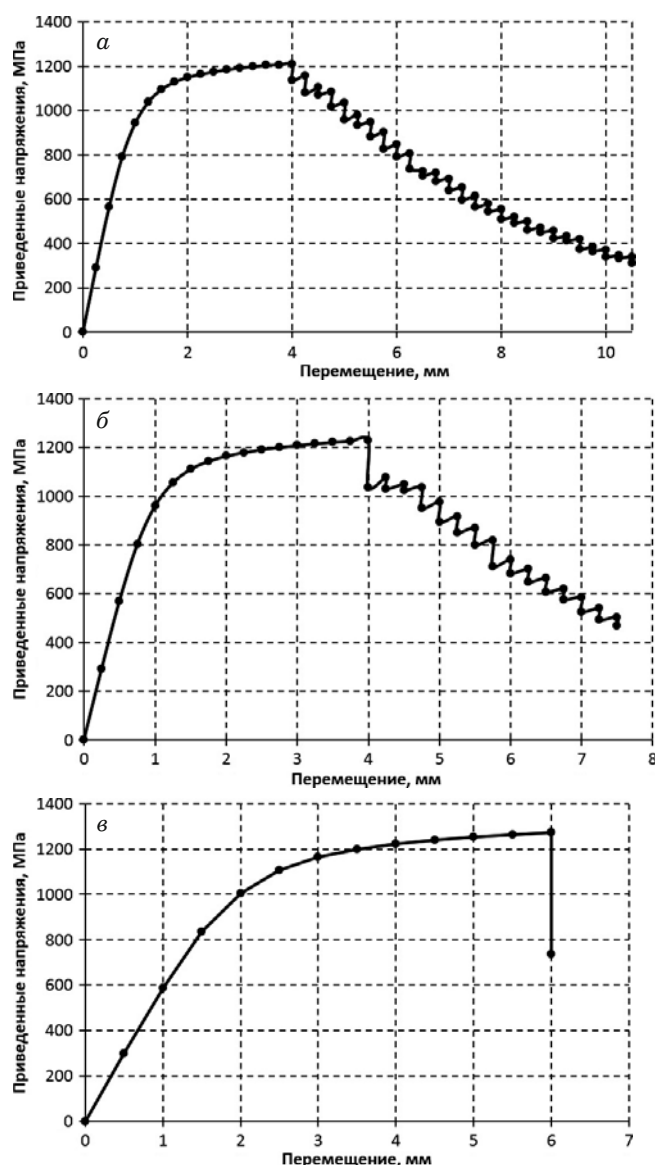


Рис. 7. Диаграммы деформирования образцов при моделировании хрупкого разрушения критерием $\sigma_1 \geq 2,4\sigma_Y$: а – в — толщина образца составляет 10, 14, 32,5 мм соответственно

стойкостью материала. При моделировании условий маломасштабной текучести в вершине трещины показано, что выполнение в объеме $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ мм критерия $\sigma_1 \geq 2,2\sigma_Y$ соответствует $K_{Ia} \approx 57 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а критерия $\sigma_1 \geq 2,4\sigma_Y$ — $K_1 \approx 76 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. В численных экспериментах [5] получено, что при этих условиях для широких пластин «абсолютное» торможение трещины (образование короткого клиновидного участка хрупкого излома, смыкание участков вязкого излома и нераспространение дальнейшего разрушения даже при напряжениях выше предела текучести) имеет место при толщинах, равных соответственно менее 8 и 15 мм. Тогда по сопоставлению граничных значений толщин можно заключить, что температура $T_{кб}$, определяемая по выполнению

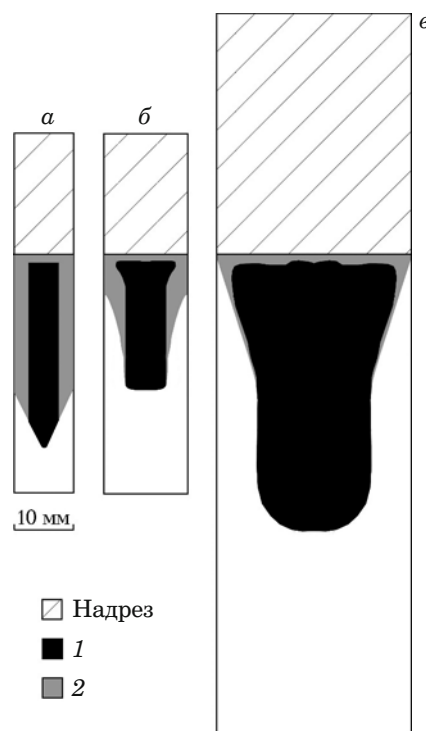


Рис. 8. Картограммы модели изломов образцов при моделировании хрупкого разрушения критерием $\sigma_1 \geq 2,4\sigma_Y$: а – в — толщины образцов, равные соответственно 10, 14, 32,5 мм; 1 и 2 — зоны раскрепления узлов по условию хрупкого и вязкого разрушений

условия $B > 70\%$, действительно не выше, чем T_a . Однако, если допускать возможность торможения трещины на протяженном участке конструкции, регламентация допустимой минимальной температуры эксплуатации по выполнению неравенства (1) при $T_{test} = T_{кб}$ выглядит чрезмерно консервативной. Из аналитически полученной в работе [5] уточняющей оценки $\beta_{crit} = 0,74$ и данных таблицы следует, что граничные толщины при смене распространения трещины на ее торможение составляют 12 и 21 мм соответственно, т.е. приемлемым является излом, содержащий 50 – 60 % кристаллической составляющей.

Таким образом, несмотря на то, что разрушение образцов при определении $T_{кб}$ происходит в области полномасштабной текучести, вид излома должен соответствовать виду излома крупногабаритных пластин с исходной трещиной, разрушаемых при выполнении условий маломасштабной текучести в ее вершине при той же толщине и температуре испытаний. Это объясняется известными данными, например, приведенными в работе [13], о сохранении предельно высокой жесткости напряженного состояния в образцах с глубокой трещиной, испытываемых на изгиб, при переходе от маломасштабной к полномасштабной текучести. Близкие значения коэффициента возрастания предельной нагрузки при определе-

Содержание хрупкой составляющей (%) на картограмме разрушенной части нетто-сечения модели образцов при определении $T_{кб}$

Толщина, мм	Условие разрушения	
	$\sigma_1 \geq 2,2\sigma_Y$	$\sigma_1 \geq 2,4\sigma_Y$
10	60	31
12	65	42
14	73	39
18	94	55
24	95	90
32,5*	97	98
40	99	99

* Толщина выбрана как близкая к нижней границе диапазона регламентируемых размеров образца (см. рис. 4).

нии $T_{кб}$ образца с глубоким, но тупым надрезом, а также для образца с трещиной при той же схеме нагружения указывают на близость для них и уровня максимальных главных напряжений отрыва в вершине распространяющейся трещины.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Численное моделирование в трехмерной постановке процесса распространения разрушения в образцах, широко используемых в промышленности для определения критических температур вязкохрупкого перехода, позволяет подтвердить возможность интерпретации результатов таких испытаний в терминах механики разрушения.

2. Получено, что критическая температура нулевой пластичности (NDT) соответствует определенному значению отношения трещиностойкости торможения трещины K_{1a} к пределу текучести металла σ_Y при данной температуре: $K_{1a}/\sigma_Y \approx 0,13 \text{ м}^{1/2}$.

3. Температура, при которой регистрируется критическое содержание хрупкой составляющей в изломе образца натурной толщины t с надрезом ($T_{кб}$), соответствует определенной относительной трещиностойкости металла $\beta = \frac{1}{t} \left(\frac{K_{1a}}{\sigma_Y} \right)^2$ при дан-

ной температуре. Критическое значение этого параметра может быть установлено применительно к конкретным особенностям нагружения конструкционного элемента. Однако при температуре $T_{кб}$, определяемой как соответствующей 70 %-м волокнистой составляющей в изломе, предсказывается торможение хрупкого разрушения во всех случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM E 208-06 (2012). Standard Test Method for Conducting Drop-Weight Test to Determine Nil Ductility Transition Temperature of Ferritic Steels.
2. ASTM E 436-03 (2014). Standard Test Method for Drop-Weight Tear Tests of Ferritic Steels.
3. Правила классификации, постройки и оборудования плавучих буровых установок и морских стационарных платформ. — СПб.: PMPC, 2014.
4. Правила классификации и постройки морских судов. — СПб.: PMPC, 2016.
5. Ильин А. В., Артемьев Д. М., Филин В. Ю. Моделирование МКЭ распространения и торможения хрупкого разрушения в пластинах с исходной трещиной при варьировании их толщины / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. С. 56 – 65.
6. BS 7910 Guide to methods for assessing the acceptability of flaws in metallic structures. British standard. 2005. — 297 p.
7. А. с. 1667494 СССР. Способ определения температуры остановки хрупкой трещины / Г. И. Данилов, А. О. Соколов, В. П. Леонов — 4674178/28; заявл. 13.02.89; опубл. 01.04.91.
8. Филин В. Ю., Мотовилина Г. Д., Глибенко О. В. Особенности разрушения высокопрочной свариваемой конструкционной стали для арктического применения при температурах, близких к температуре нулевой пластичности / Деформация и разрушение материалов. 2015. № 4. С. 42 – 48.
9. Pussegoda L. N., Malik L. and Morrison J. Measurement of Crack Arrest Fracture Toughness of a Ship Steel Plate / J. of Testing & Evaluation. 1998. Vol. 26. P. 187 – 197.
10. Crosley P. B. and Ripling E. J. A Quality Control Test for Selecting Materials to Arrest Fast-Running, Full-Thickness Cracks / Journal of Testing and Evaluation. 1990. Vol. 18. N 6. P. 396 – 400.
11. Евенко В. И., Башаев В. К., Ильин А. В., Леонов В. П., Филин В. Ю. Проблемы аттестации и расчетного обоснования требований к сварным соединениям высокопрочных стальных конструкций для работы на шельфе Арктики / Вопросы материаловедения. 2009. № 3(59). С. 242 – 262.
12. Качанов Л. М. Основы теории пластичности. — М.: Наука, 1969. — 420 с.
13. Thaulow C., Ostby E., Nyhus B., Zhang Zh., Skallerud B. Constraint correction of high strength steel. Selection of test specimens and application of direct calculations / Eng. Fract. Mech. 2004. Vol. 71. P. 2417 – 2433.

REFERENCES

1. ASTM E 208-06 (2012). Standard Test Method for Conducting Drop-Weight Test to Determine Nil Ductility Transition Temperature of Ferritic Steels.
2. ASTM E 436-03 (2014). Standard Test Method for Drop-Weight Tear Tests of Ferritic Steels.
3. Rules of classification, construction and equipment of mobile offshore drilling units and fixed offshore platforms. — St. Petersburg: RMRS, 2014 [in Russian].
4. Rules of classification, construction and equipment of mobile offshore drilling units and fixed offshore platforms. — St. Petersburg: RMRS, 2016.
5. Il'in A. V., Artem'ev D. M., Filin V. Yu. Finite element modeling of propagation and arrest of brittle fracture in steel plates of different thicknesses with initial crack / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. P. 56 – 65 [in Russian].
6. BS 7910 Guide to methods for assessing the acceptability of flaws in metallic structures. British standard. 2005. — 297 p.
7. USSR Inventor's Certificate 1667494. Method of estimation of crack arrest temperature / G. I. Danilov, A. O. Sokolov, V. P. Leonov — 4674178/28; appl. 13.02.89; publ. 01.04.91 [in Russian].
8. Filin V. Yu., Motovilina G. D., Glibenko O. V. Special features of softening of high-strength weldable structural steel for Arctic use at close to near null ductile temperature / Deform. Razrush. Mater. 2015. N 4. P. 42 – 48 [in Russian].

9. Pussegoda L. N., Malik L. and Morrison J. Measurement of Crack Arrest Fracture Toughness of a Ship Steel Plate / J. of Testing & Evaluation. 1998. Vol. 26. P. 187 – 197.
10. Crosley P. B. and Ripling E. J. A Quality Control Test for Selecting Materials to Arrest Fast-Running, Full-Thickness Cracks / Journal of Testing and Evaluation. 1990. Vol. 18. N 6. P. 396 – 400.
11. Evenko V. I., Bashaev V. K., Il'in A. V., Leonov V. P., Filin V. Yu. Problems of certification and calculation justification of objectives of weldable high-strength structural steel for Arctic shelf use / Vopr. Materialoved. 2009. N 3(59). P. 242 – 262 [in Russian].
12. Kachanov L. M. Theory of plasticity fundamentals. — Moscow: Nauka, 1969. — 420 p. [in Russian].
13. Thaulow C., Ostby E., Nyhus B., Zhang Zh., Skallerud B. Constraint correction of high strength steel. Selection of test specimens and application of direct calculations / Eng. Fract. Mech. 2004. Vol. 71. P. 2417 – 2433.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-55-63

УДК (UDC) 620.178.38

КОМПЛЕКСНАЯ ФРАКТОДИАГНОСТИКА АВИАЦИОННЫХ КОНИЧЕСКИХ ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС

© Николай Ваганович Туманов, Нина Алексеевна Воробьева,
Александра Игоревна Калашникова, Дмитрий Владимирович
Калинин, Егор Викторович Кожаринов

Центральный институт авиационного моторостроения (ЦИАМ), Москва, Россия; e-mail: tumanov@rtc.ciam.ru

Статья поступила 4 мая 2017 г.

Проведена диагностика разрушения конических зубчатых колес центрального привода и привода коробки приводных агрегатов авиационного газотурбинного двигателя. С использованием физических методов исследования (растровой электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеновского микроанализа) и измерения микротвердости определены очаги разрушения и реконструирована его кинетика, проанализированы микроструктура и микротвердость упрочненного (нитроцементованного) слоя. Установлено, что твердость этого слоя у поверхности межзубцовых впадин разрушенных колес существенно ниже, чем у бездефектных колес со значительной эксплуатационной наработкой. Рассмотрены условия эксплуатации колес при различных режимах работы двигателя. Выполнено конечно-элементное моделирование напряженно-деформированного состояния колес. Показано, что в рабочем диапазоне изменения частоты вращения происходят резонансные изгибные колебания колес по форме с тремя узловыми диаметрами, при этом зона максимальных вибронапряжений совпадает с местоположением очагов усталостного разрушения. Данные конечно-элементного моделирования подтверждены при тензометрировании колес в процессе испытаний двигателя. Таким образом, в результате комплексных исследований установлено, что причиной разрушения зубчатых колес являются резонансные изгибные колебания с высоким уровнем вибронапряжений в условиях пониженной поверхностной твердости межзубцовых впадин. Разработаны, апробированы и внедрены мероприятия, направленные на совершенствование конструкции колес и технологии их изготовления в целях устранения причин разрушения.

Ключевые слова: коническое зубчатое колесо; усталость; фрактография; кинетика трещин; напряженно-деформированное состояние; конечно-элементное моделирование; резонансные колебания; микротвердость.

COMPLEX FAILURE DIAGNOSIS OF AVIATION BEVEL GEARS

© Nikolay V. Tumanov, Nina A. Vorobjeva, Aleksandra I. Kalashnikova,
Dmitriy V. Kalinin, Egor V. Kozharinov

Central Institute of Aviation Motors (CIAM), Moscow, Russia; e-mail: tumanov@rtc.ciam.ru

Submitted May 4, 2017.

Failure diagnosis of spiral bevel gears in assembly gearbox of aero engine is performed. With the use of physical methods of testing (scanning electron microscopy, electron-probe X-ray microanalysis) and microhardness testing the fracture origins and fracture kinetics are determined, the microstructure and microhardness of case are analyzed. It is found that the surface hardness in gear teeth root areas for fractured gears essentially less than for fault-free gears with big operating time. Service conditions of the gears on various engine setting are observed. 3D finite element modeling of the gears stress state

is carried out. On the basis of the modeling it is shown that in operating range of the gears rotational speed there is the gears resonance under mode of bending vibration with three nodal diameters. With this, the location of maximum stress amplitude coincides with the site of the fatigue fracture origins. Finite element data are proved at the gears stress measurement in the course of engine tests. Thus, as a result of the complex study it is found that the cause of the bevel gears failure is intense gear resonance in the conditions of reduced surface hardness for gear teeth root areas. The measures intended to elimination of the failure causes are developed, approved and introduced.

Keywords: bevel gear; fatigue; fractography; crack kinetics; stress strain state; finite element modeling; resonance vibration; microhardness.

Конические зубчатые колеса — одни из наиболее напряженных и ответственных деталей авиационных газотурбинных двигателей — подвержены циклическим нагрузкам двух основных типов. Динамические осевые нагрузки в зацеплении могут возбуждать резонансные изгибные колебания колеса по форме с m узловыми диаметрами и частотой $(kz \pm m)f_k$, где f_k — частота вращения колеса; z — число зубьев, $k = 1, 2, 3...$ [1]. Кроме того, под действием повторно-статической нагрузки происходит циклический изгиб зубьев с частотой f_k . В высоконапряженных и высокоскоростных авиационных зубчатых передачах нагрузки обоих указанных типов могут приводить к зарождению и развитию трещин многоциклового усталости. В этих условиях макро- и микрофрактографические исследования с использованием световой и электронной микроскопии недостаточны для определения причины разрушения. Необходим комплексный подход, включающий расчетные и экспериментальные исследования напряженно-деформированного состояния колес при различных типах циклического нагружения и разных режимах работы двигателя, сопоставление расположения расчетных высоконапряженных зон и очагов разрушения. Кроме того, требуется анализ микроструктуры и микротвердости упрочненного слоя, исследование дефектов в очагах разрушения с использованием электронно-зондового рентгеновского микроанализа.

В данной работе приведены результаты комплексной фрактодиагностики (диагностики разрушения) конических зубчатых колес авиадвигателя. Определены причины разрушения, разработаны, апробированы и внедрены мероприятия, направленные на совершенствование конструкции и технологии изготовления колес в целях обеспечения их прочностной надежности.

Исследовали разрушение конических зубчатых колес с круговыми зубьями центрального привода (рис. 1, а, колесо № 1) и привода коробки приводных агрегатов (рис. 1, б, колесо № 2) авиадвигателя. Материал колес — сталь 20ХЗМВФ (ЭИ415). Разрушение этих колес приводит к самовыключению двигателя.

Колесо № 1 соединено с колесом № 2 двумя шлицевыми валиками (рис. 1, в). Один конец

верхнего валика соединен со шлицами колеса № 1, другой конец опирается на промежуточный шарикоподшипник. Верхний конец нижнего валика вставлен в верхний валик, а нижний конец — в шлицы колеса № 2. В рабочем режиме колесо № 1 с помощью шлицевых валиков вращает конические зубчатые колеса углового привода коробки приводных агрегатов (ведущее колесо № 2 и находящееся с ним в зацеплении ведомое колесо), передавая крутящий момент от ротора компрессора высокого давления (КВД) на ведущий вал коробки приводных агрегатов. В стартерном режиме (при запуске) крутящий момент от воздушного стартера передается непосредственно на ведомое колесо углового привода коробки приводных агрегатов, далее — на колесо № 2, которое с помощью валиков вращает колесо № 1. Таким образом, при каждом запуске авиадвигателя происходит изменение направления нагрузки на зубья колес № 1 и 2: колесо № 1 в рабочем режиме работает выпуклой стороной зубьев, в стартерном режиме — вогнутой, а колесо № 2 в рабочем режиме работает вогнутой стороной зубьев, в стартерном режиме — выпуклой.

Фрактографические исследования

В процессе приемосдаточных испытаний двигателя в двух колесах № 1 образовались трещины (рис. 2, а, б) и одно колесо разрушилось (рис. 2, в). В условиях эксплуатации произошло разрушение трех колес № 1 (рис. 2, г – е), причем одно колесо (см. рис. 2, г) разрушилось в первом полете (на рис. 2, д показано колесо после вырезки из него двух фрагментов для металлографических исследований). Все очаги развития трещин и разрушения расположены в основании зуба вблизи его торца у малого модуля на выпуклой стороне зуба — рабочей в рабочем режиме.

Разрушение зубчатого колеса № 2 произошло в условиях эксплуатации (рис. 2, ж). Очаг разрушения также находится в основании зуба вблизи его торца у малого модуля на выпуклой стороне зуба — рабочей в стартерном режиме.

Трещины в колесах № 1 и 2 развивались от различных очагов: риск от механической обработки на фаске, сопрягающей поверхности меж-

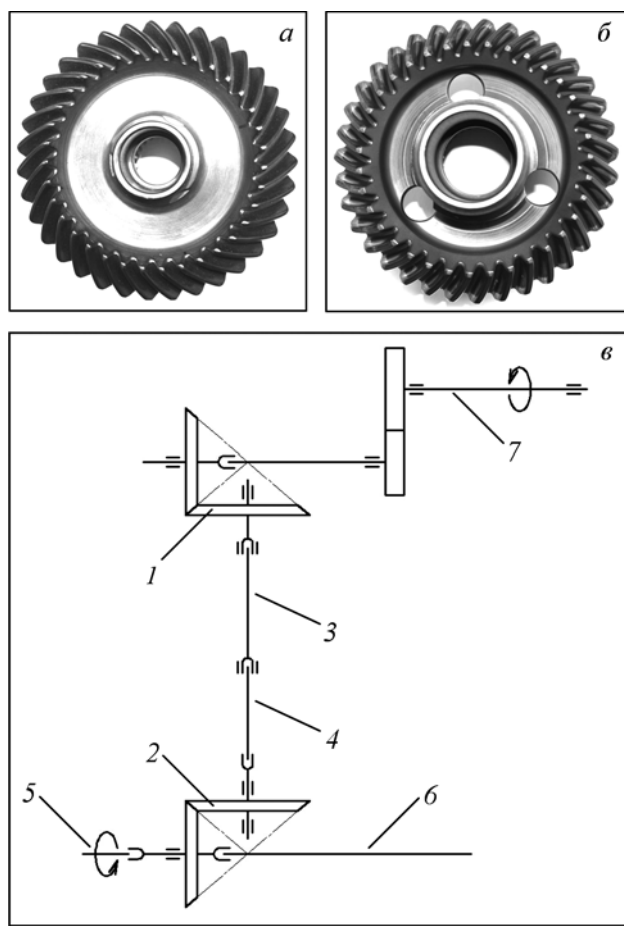


Рис. 1. Зубчатые колеса центрального привода (№ 1) (а) и коробки приводных агрегатов (№ 2) (б), а также фрагмент кинематической схемы приводов (в): 1 — зубчатое колесо центрального привода; 2 — зубчатое колесо привода коробки приводных агрегатов; 3 и 4 — шлицевые валики; 5 — привод воздушного стартера; 6 — ведущий вал коробки приводных агрегатов; 7 — вал ротора компрессора высокого давления

зубцовой впадины и торца зубчатого венца со стороны малого модуля (рис. 3, а); выбоин от обдужки электрокорундом поверхности межзубцовой впадины (рис. 3, б); небольшого (около 10 мкм) подповерхностного (на расстоянии около 20 мкм от поверхности межзубцовой впадины) неметаллического включения (оксида алюминия) (рис. 3, в).

На основе анализа продольных и поперечных фрактокинетических макролиний, расположенных на поверхности разрушения вдоль и поперек направлений роста трещины, и электронно-микроскопических исследований усталостных бороздок, которые маркируют последовательные положения микрофронтов трещины (рис. 4), сделан вывод о разрушении колес вследствие развития усталостных трещин, которые распространялись следующим образом.

1. На начальном этапе усталостные трещины были поверхностными — выходящими на по-

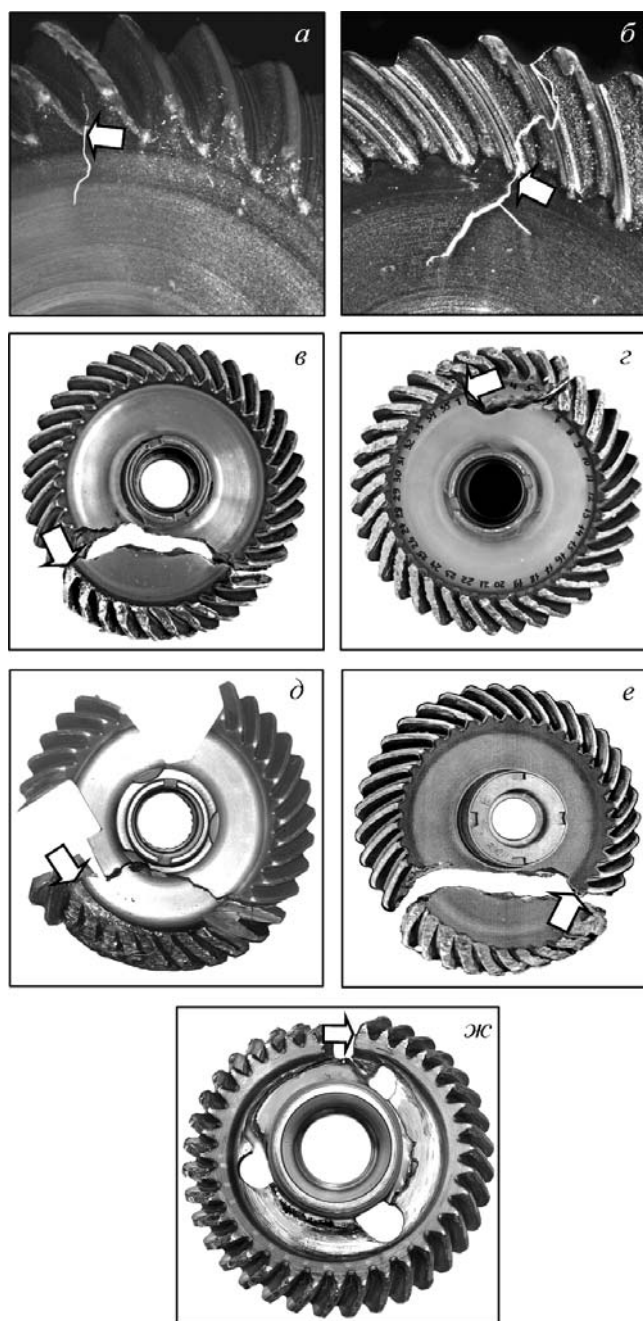


Рис. 2. Зубчатые колеса центрального привода (№ 1) (а – е) и привода коробки приводных агрегатов (№ 2) (ж); стрелками указаны местоположения очагов развития трещин и разрушения

верхность фаски (см. рис. 3, а) или межзубцовой впадины вблизи фаски (см. рис. 3, б) — или подповерхностными (см. рис. 3, в). Затем они трансформировались в угловые трещины, выходящие на поверхности межзубцовой впадины и торца зубчатого венца со стороны малого модуля (см. рис. 4).

2. Развитие угловых трещин в области зубчатого венца произошло по двум сценариям: в основном трещины распространялись вдоль поверхности межзубцовой впадины (см. рис. 4, в);

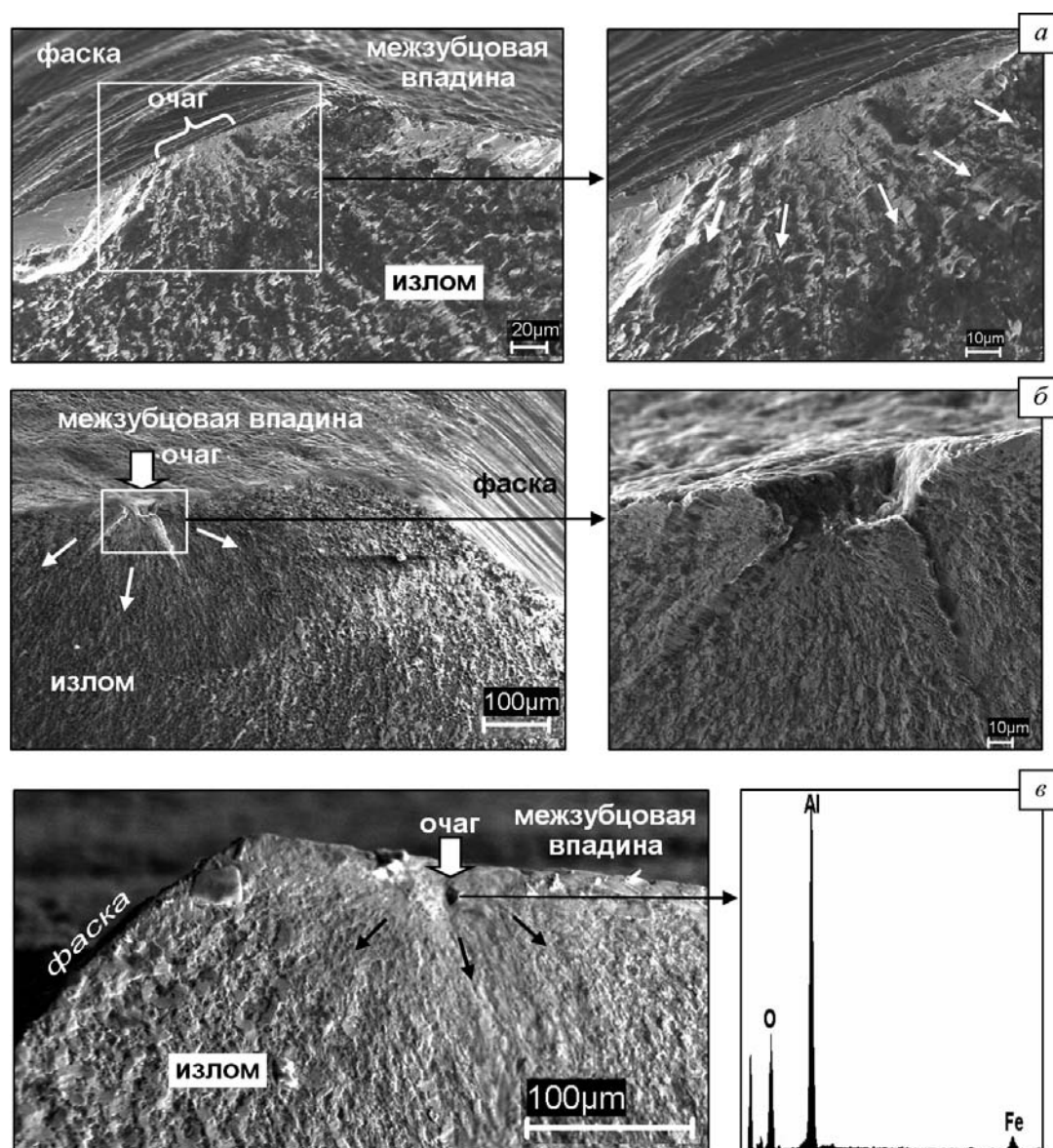


Рис. 3. Электронные фрактограммы зубчатых колес в области очагов разрушения: *а* — риски от механической обработки фаски; *б* — выбоина от обдужки электрокорундом; *в* — подповерхностное неметаллическое включение с соответствующим характеристическим рентгеновским спектром; стрелки на поверхности изломов — локальные направления роста трещины

отдельные трещины пересекли впадину и вышли на боковую поверхность соседнего зуба (см. рис. 2, *а* и 4, *а*) или пересекли этот зуб и дальше развивались вдоль поверхности соседней впадины (см. рис. 2, *б* и 4, *б*). Одновременно трещины развивались вдоль торца зубчатого венца со стороны малого модуля по направлению к полотну (см. рис. 4).

3. После выхода трещин на поверхность полотна со стороны малого модуля и на торец зубчатого венца со стороны большого модуля их фронт вытянулся (см. рис. 4, *б*, *в*), что характерно для поверхностных усталостных трещин при циклическом изгибе (из-за значительного снижения напряжений по мере удаления от поверхности).

4. В процессе дальнейшего развития трещины вышли на противоположную (со стороны большого модуля) поверхность полотна и трансформировались в краевые, после чего их фронт выпрямился и они стали распространяться в направлении, близком к окружному (см. рис. 2, *в* – *ж*, 4, *в*). В колесах № 1 с массивным полотном краевые трещины затем переориентировались от окружного направления к радиальному и вышли на зубчатый венец, что привело к обрыву фрагмента колеса с десятью (см. рис. 2, *в*, *д*, *е*) и пятью с половиной зубьями (см. рис. 2, *з*). В колесе № 2 развитие окружной краевой трещины в полотне завершилось отделением от ступицы всего зубчатого венца с частью полотна (см. рис. 2, *ж*).

Усталостные бороздки вблизи очагов разрушения свидетельствуют о зарождении и развитии трещин под действием переменных напряжений высокого уровня. Наличие многочисленных фрактокинетических макролиний и многократных изменений микрорельефа изломов (переходов от микросколов к бороздкам и от бороздок к микросколам) означает, что в процессе роста трещин происходили изменения величины и направления нагрузки. Эти изменения не могут быть связаны с изменением при каждом запуске двигателя величины и направления повторно-статической нагрузки на зубья, поскольку повышенные нагрузки при передаче крутящего момента в стартерном режиме привели бы к появлению трещин на вогнутой стороне зубьев колеса № 1 и выпуклой стороне зубьев колеса № 2, а повышенные нагрузки при передаче крутящего момента в рабочем режиме — к появлению трещин на выпуклой стороне зубьев колеса № 1 и вогнутой стороне зубьев колеса № 2, в то время как все очаги разрушения колес № 1 и 2 располагаются на одной и той же (выпуклой) стороне зубьев. Следовательно, образование усталостных трещин связано не с повторно-статической нагрузкой на зубья, а с такой циклической нагрузкой, при которой максимальный уровень переменных напряжений локализуется на выпуклой стороне зубьев колес № 1 и 2 в области расположения очагов разрушения. Для выяснения характера этой нагрузки были проведены расчетные и экспериментальные исследования вибрационного состояния зубчатых колес, а также расчеты напряженно-деформированного состояния при статическом изгибе зуба в стартерном и рабочем режимах.

Исследование напряженно-деформированного состояния

В процессе расчетных исследований (с использованием метода конечных элементов) установлено, что в рабочем диапазоне изменения частоты вращения ротора КВД реализуются резонансы колес № 1 и 2 по форме изгибных колебаний с тремя узловыми диаметрами и частотами $(z + 3)f_k$ (у обоих колес $z = 35$). Как видно на рис. 5, зона максимальных вибронпряжений при колебаниях обоих колес по указанной форме располагается в основании зубьев на их выпуклой стороне вблизи фаски у малого модуля, сопрягающей поверхности межзубцовой впадины и торца зубчатого венца, т.е. совпадает с местоположением очагов разрушения. При статическом изгибе зуба максимальные значения напряжений (как растягивающих, так и сжимающих) в рабочем и стартерном режимах достигаются в основа-

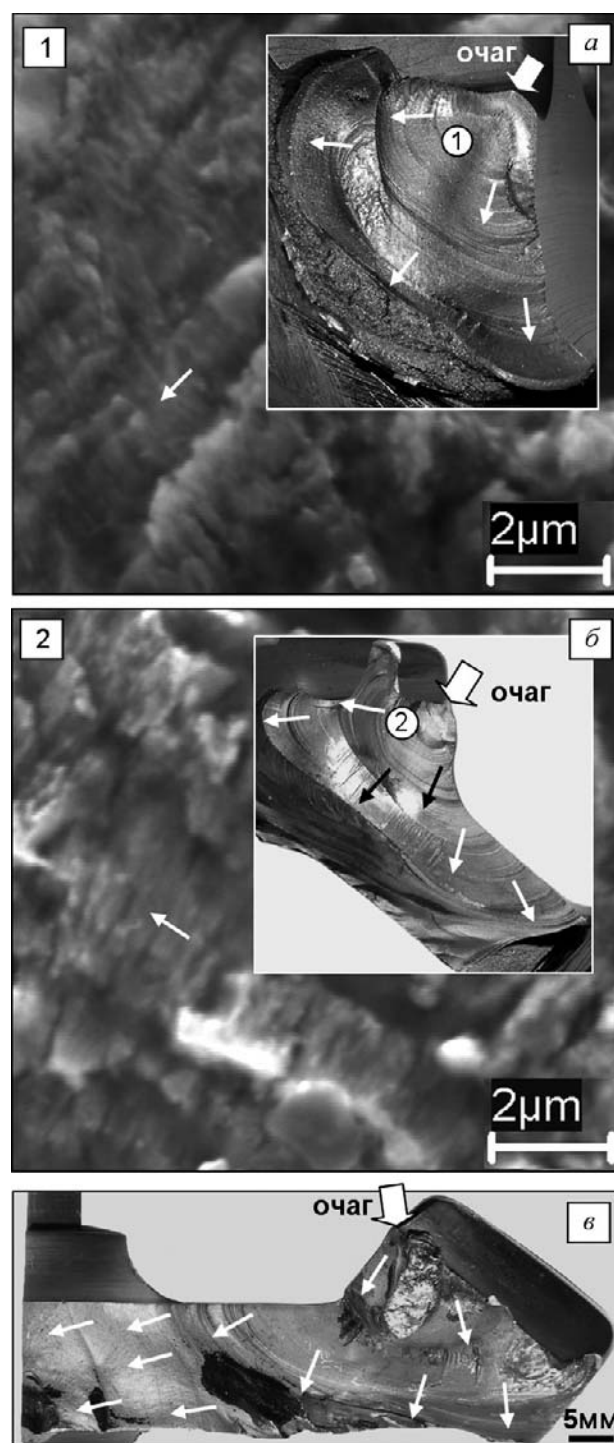


Рис. 4. Световые фактограммы с фрактокинетическими макролиниями и электронные фактограммы с усталостными бороздками (на световых фактограммах указаны местоположения электронных фактограмм № 1 и 2): стрелки на поверхности изломов — локальные направления роста трещины

нии зуба посередине впадины (рис. 6), т.е. на значительном расстоянии от очагов разрушения.

Следует отметить, что фрагменты, отделившиеся при разрушении колес № 1, примерно соответствуют длине или полудлине волны перемещений колеса при изгибных колебаниях по фор-

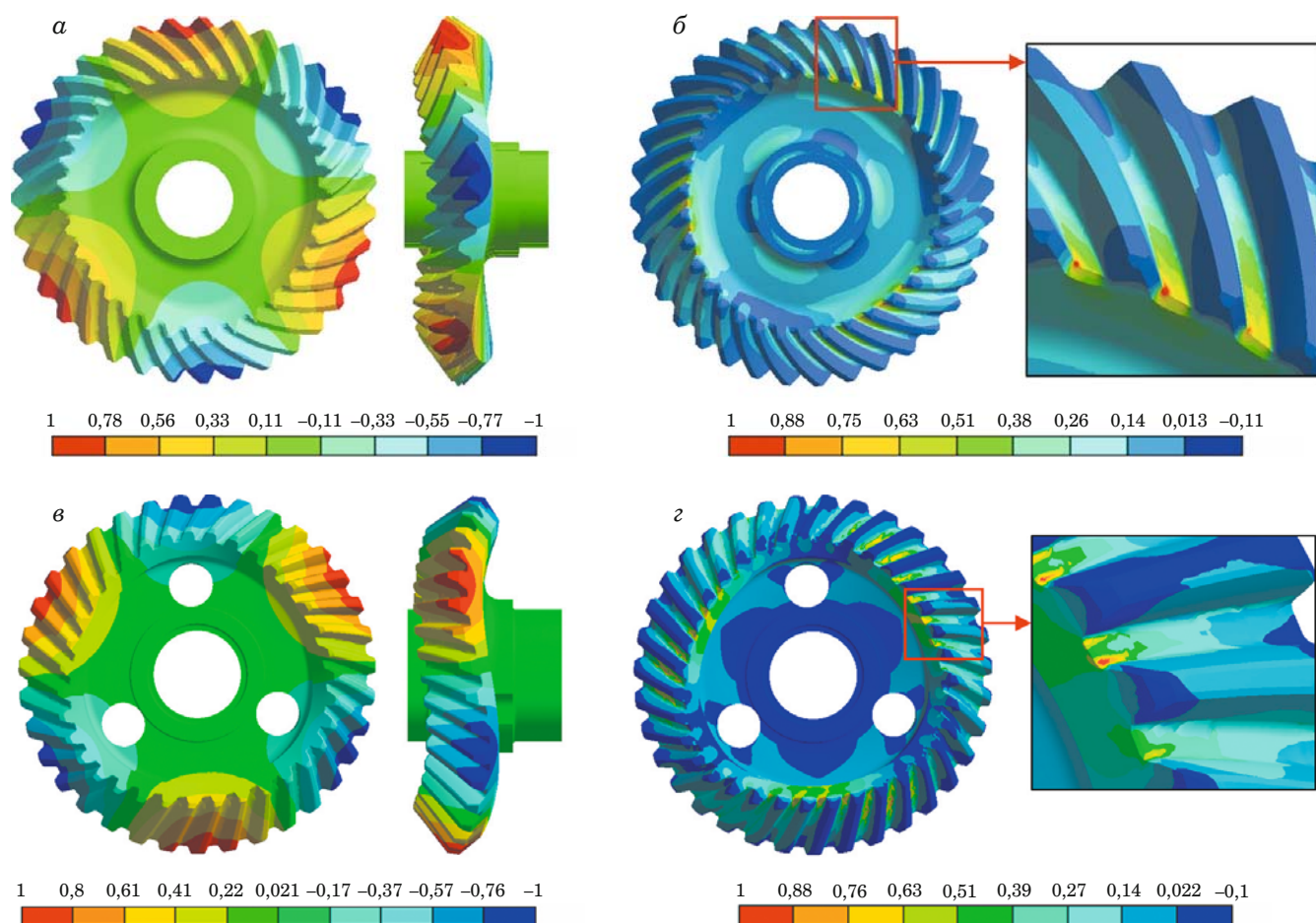


Рис. 5. Распределения нормированных осевых перемещений (а, в) и первых главных напряжений (б, г) при колебаниях зубчатых колес центрального привода (№ 1) (а, б) и привода коробки приводных агрегатов (№ 2) (в, г) по форме с тремя узловыми диаметрами

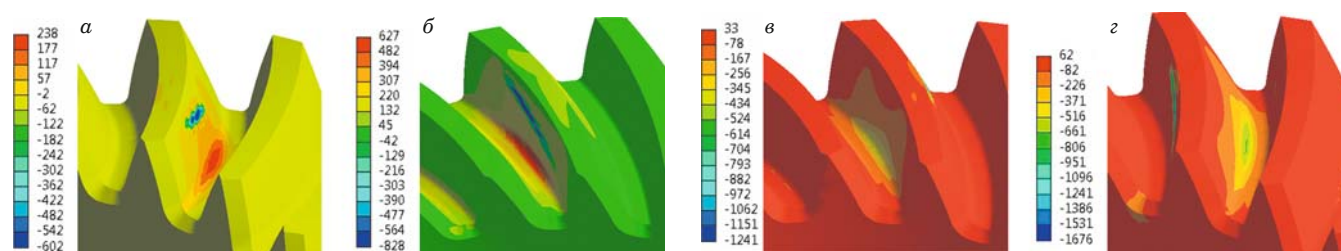


Рис. 6. Распределения первых (а, б) и третьих (в, г) главных напряжений (МПа) в зубчатом венце колеса центрального привода (№ 1) в наиболее нагруженных фазах зацепления: а, в — рабочий режим; б, г — стартерный режим

ме с тремя узловыми диаметрами (см. рис. 2, в – е и 5, а). Поскольку в процессе колебаний происходит деформация зубчатого венца (см. рис. 5, а, в), усталостные трещины могут распространяться поперек зубьев (см. рис. 2, б).

Результаты расчетов подтверждены при тензометрировании колес в процессе испытаний двигателя, в ходе которых были зафиксированы резонансные изгибные колебания колес по форме с тремя узловыми диаметрами и частотами $(z + 3)f_k$ (рис. 7). Амплитуда резонансных напряжений колеса центрального привода в области

зарождения усталостных трещин в межзубцовой впадине достигала величины около 700 МПа, при этом цикл напряжений был близок к симметричному (коэффициент асимметрии $R \approx -0,8$); пересчет уровня вибронапряжений от места расположения тензометра к месту зарождения трещин проведен с использованием расчетного распределения вибронапряжений (см. рис. 5, б).

Итак, усталостные трещины в зубчатых колесах центрального привода образовались вследствие резонансных изгибных колебаний колес в рабочем режиме при цикле напряжений, близком к

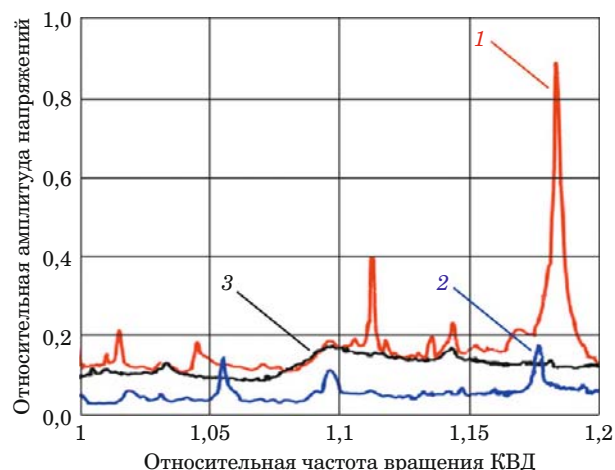


Рис. 7. Зависимости вибронпряжений в зубчатых колесах центрального привода (№ 1) от частоты вращения КВД: 1 — исходное колесо; 2 — отстроенное колесо; 3 — колесо с демпфером

симметричному, а не от изгиба зубьев в стартерном режиме (при передаче максимального крутящего момента в процессе запуска двигателя) в условиях циклического сжатия ($R = -10$), как это утверждается в статье [2]. Причиной разрушения зубчатого колеса привода коробки приводных агрегатов также явились резонансные изгибные колебания.

Для снижения вибронпряженности зубчатых колес разработаны и апробированы:

зубчатые колеса новой конструкции, отстроенные от резонанса по форме с тремя узловыми диаметрами, который выведен из рабочего диапазона изменения частоты вращения ротора КВД (см. рис. 7);

демпфер сухого трения, позволяющий снизить уровень вибронпряжений при резонансе в несколько раз (см. рис. 7);

технологические мероприятия, приводящие к уменьшению кинематической погрешности зубчатых передач (ужесточены допуски, использовано другое зубошлифовальное оборудование и др.).

Анализ микротвердости нитроцементованного слоя

Усталостные разрушения высоконапряженных деталей в эксплуатационных условиях происходят, как правило, под действием факторов двух типов: одни из них приводят к повышению уровня переменных напряжений, другие — к снижению сопротивления усталости. Факторы первого типа рассмотрены в предыдущем разделе. Факторы второго типа установлены в процессе сравнительных исследований свойств, влияющих на сопротивление усталости, по которым

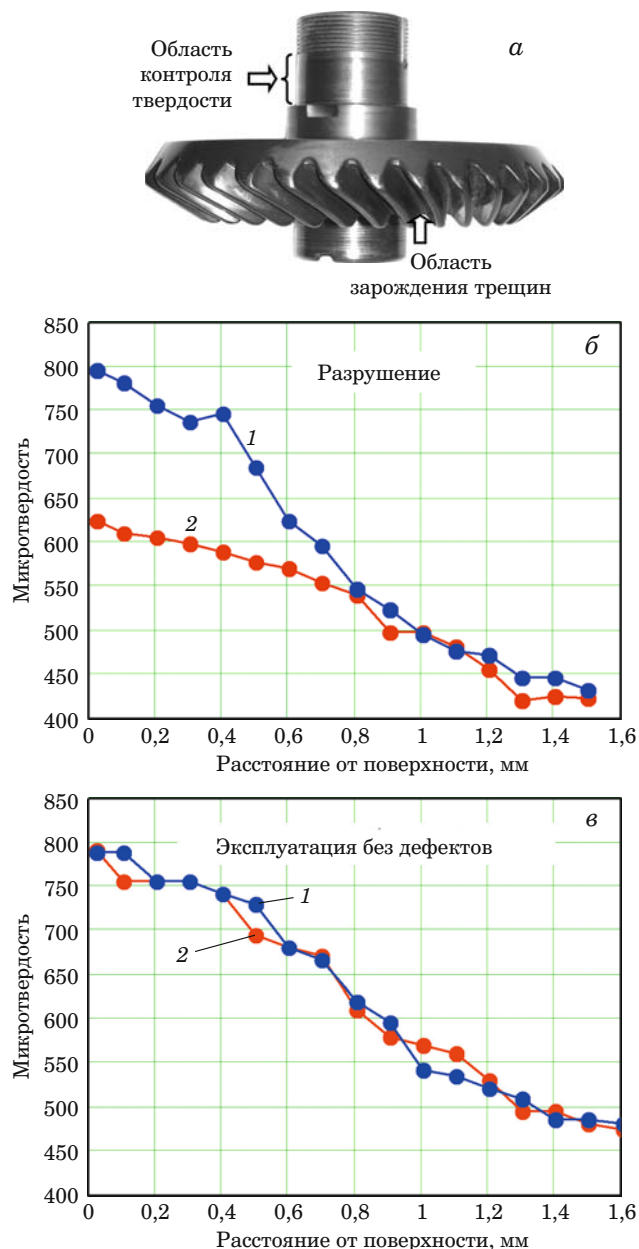


Рис. 8. Зубчатое колесо центрального привода (№ 1) (а) и изменение поверхностной твердости посадочной поверхности хвостовика (1) и межзубцовой впадины (2) колеса с трещинами при приемосдаточных испытаниях (см. рис. 2, а) (б), а также колеса без дефектов после значительной наработки (в)

разрушенные зубчатые колеса отличаются от бездефектных колес со значительной эксплуатационной наработкой.

Поскольку наиболее распространенными очагами развития усталостных трещин в зубчатых колесах были риски на фаске, сопрягающей поверхности межзубцовой впадины и торца зубчатого венца, в первую очередь было проанализировано состояние этой поверхности у разрушенных и бездефектных колес. В ходе исследований у бездефектных колес были обнаружены такие же (или даже более грубые) риски, как и у разру-

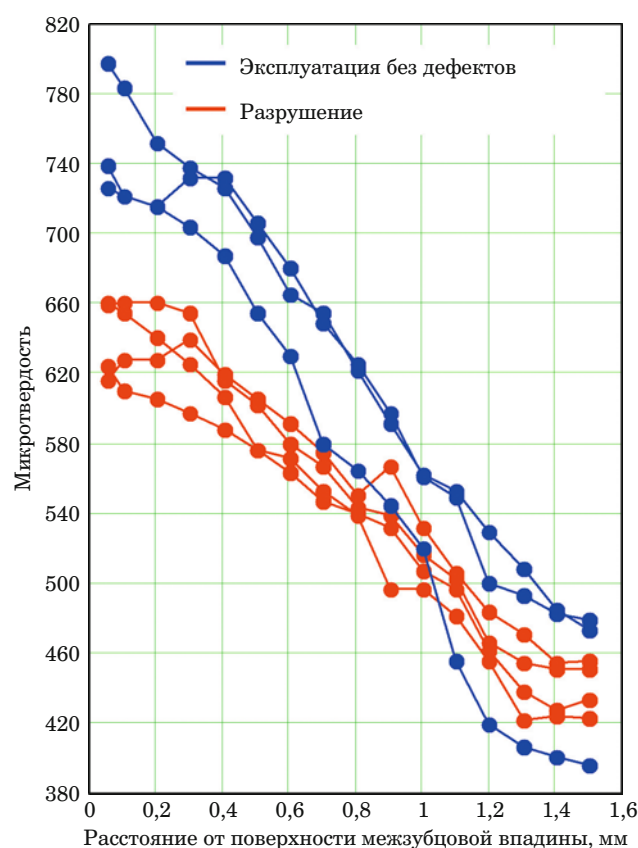


Рис. 9. Изменение поверхностной твердости межзубцовых впадин зубчатых колес центрального привода

шенных колес. Аналогичные выводы были сделаны при сравнительном анализе пятен контакта на рабочих поверхностях зубьев и глубины упрочненного (нитроцементованного) слоя на поверхности зубчатого венца. Однако более детальные исследования этого слоя позволили выявить особенность, характерную для разрушенных колес.

Высокое качество упрочненного слоя необходимо как на рабочей поверхности, так и во впадине зуба при его основании, где напряжения от изгиба максимальны. Выполнение первого требования обеспечивает контактную выносливость зубьев, второго — изгибную выносливость зубьев и зубчатого колеса (цементация приводит к увеличению предела выносливости сплава ЭИ415 в 1,5 – 1,8 раза) [1, 3 – 5]. Качество нитроцементации при изготовлении зубчатых колес № 1 и 2 определяли на основании измерения твердости посадочной поверхности хвостовика (рис. 8, а). Результаты измерения микротвердости показали, что в указанной области разрушенные и бездефектные колеса имеют близкую и достаточно высокую поверхностную твердость, в то время как твердость у поверхности межзубцовых впадин разрушенных колес значительно ниже, чем у посадочной поверхности хвостовика тех же колес

и у поверхности межзубцовых впадин бездефектных колес (рис. 8, б, в), где каждая точка на графиках соответствует среднему из трех значений микротвердости, определенных на одинаковом расстоянии от поверхности методом восстановленного отпечатка при нагрузке 100 г. Зависимости между микротвердостью и расстоянием от поверхности межзубцовых впадин для двух групп колес центрального привода приведены на рис. 9. К первой группе относятся колеса, которые разрушились при приемосдаточных испытаниях или в первом полете, ко второй — колеса, которые не разрушились после значительной эксплуатационной наработки (все измерения микротвердости проводили посередине межзубцовой впадины). Как видно, эти две группы колес различаются по величине твердости нитроцементованного слоя у поверхности межзубцовых впадин: у первой группы значения микротвердости $H_{\square} = 620 - 660$, у второй — $H_{\square} = 720 - 800$. При этом у колес обеих групп глубина нитроцементованного слоя (при которой микротвердость достигает величины $H_{\square} = 500$) находится в пределах нормы.

Таким образом, основной причиной, снизившей сопротивление усталости зубчатых колес, была пониженная поверхностная твердость межзубцовых впадин. При этом контроль качества нитроцементованного слоя на основании измерения твердости посадочной поверхности хвостовика (см. рис. 8, а) не обеспечивал прочностную надежность зубчатых колес.

В результате проведенных исследований введен контроль микротвердости в межзубцовых впадинах зубчатых колес в процессе их изготовления. Допустимые уровни микротвердости на определенном расстоянии от поверхности впадины установлены на основе анализа зависимостей между микротвердостью и расстоянием от поверхности межзубцовой впадины разрушенных и бездефектных колес (см. рис. 9). Эффективность такого контроля подтверждена успешной эксплуатацией зубчатых колес: максимальная наработка прошедших контроль колес превысила 4000 ч, в то время как пять из шести разрушенных и потрескавшихся колес № 1 (см. рис. 2, а – д), не удовлетворяющих по уровню микротвердости установленным в настоящее время нормам, имели наработку менее 100 ч.

Таким образом, проведена комплексная фрактодиагностика конических зубчатых колес центрального привода и привода коробки приводных агрегатов авиационного газотурбинного двигателя, включающая анализ условий эксплуатации колес на различных режимах работы двигателя, фрактографические и металлографические исследования (с применением электрон-

ной микроскопии и электронно-зондового рентгеновского микроанализа), расчеты статического и вибрационного напряженно-деформированного состояний, экспериментальные исследования вибрационного состояния, анализ микротвердости упрочненного слоя разрушенных колес и бездефектных колес со значительной эксплуатационной наработкой.

В процессе фрактографических исследований установлено, что разрушение колес произошло вследствие развития усталостных трещин под действием переменных напряжений высокого уровня. Очаги разрушения имеют различное происхождение (риски, выбоины, включения) и располагаются в основании зубьев вблизи торца зубчатого венца у малого модуля на выпуклой стороне зубьев — рабочей в рабочем режиме у колеса центрального привода и в стартерном режиме у колеса привода коробки приводных агрегатов.

В результате расчетных исследований показано, что в рабочем диапазоне изменения частоты вращения ротора компрессора высокого давления реализуются резонансы колес по форме изгибных колебаний с тремя узловыми диаметрами и частотами $(z + 3)f_k$, где z — число зубьев (у обоих колес $z = 35$), f_k — частота вращения колес. При этом зона максимальных вибронпряжений располагается в основании зубьев на их выпуклой стороне вблизи фаски у малого модуля, сопрягающей поверхности межзубцовой впадины и торца зубчатого венца, т.е. совпадает с местоположением очагов разрушения колес, в то время как максимальные значения напряжений при повторно-статическом изгибе зубьев в рабочем и стартерном режимах достигаются в основании зуба посередине впадины на значительном расстоянии от очагов разрушения.

Расчетные данные подтверждены при тензометрировании колес в процессе испытаний двигателя, в ходе которых зафиксированы резонансные изгибные колебания колес по форме с тремя узловыми диаметрами и частотами $(z + 3)f_k$. Максимальная амплитуда резонансных напряжений (в зоне зарождения усталостных трещин в межзубцовой впадине) составила около 700 МПа (пересчет уровня вибронпряжений от места расположения тензомера к месту зарождения трещин проведен с использованием расчетного распределения вибронпряжений при колебаниях по указанной форме).

Установлено, что твердость нитроцементованного слоя в межзубцовых впадинах разрушенных колес существенно ниже, чем на посадочной поверхности хвостовика этих же колес (в месте контроля твердости при их изготовлении) и в межзубцовых впадинах бездефектных колес со значительной эксплуатационной наработкой (высокое качество нитроцементованного слоя в межзубцовых впадинах, где напряжения от изгиба максимальны, необходимо для обеспечения изгибной выносливости зубчатых колес).

Определена причина разрушения зубчатых колес — резонансные изгибные колебания с высоким уровнем вибронпряжений при пониженной поверхностной твердости межзубцовых впадин. Разработаны мероприятия, направленные на снижение вибронпряженности зубчатых колес (отстройка от резонанса, применение демпфера, уменьшение кинематической погрешности), эффективность которых подтверждена результатами тензометрирования колес в процессе испытаний двигателя.

Введен контроль микротвердости межзубцовых впадин при изготовлении зубчатых колес (допустимые уровни микротвердости определены на основании сравнительных исследований микротвердости в межзубцовых впадинах разрушенных и бездефектных колес), эффективность которого подтверждена опытом успешной эксплуатации зубчатых колес.

Введен контроль микротвердости межзубцовых впадин при изготовлении зубчатых колес (допустимые уровни микротвердости определены на основании сравнительных исследований микротвердости в межзубцовых впадинах разрушенных и бездефектных колес), эффективность которого подтверждена опытом успешной эксплуатации зубчатых колес.

Авторы благодарят В. В. Голованова, предоставившего результаты тензометрирования, и Р. П. Павлову, выполнявшую измерения микротвердости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авиационные зубчатые передачи и редукторы: Справочник / Под ред. Э. Б. Вулгакова. — М.: Машиностроение, 1981. — 374 с.
2. Орлов М. Р., Оспенникова О. Г., Наприенко С. А., Морозова Л. В. Исследование усталостного разрушения конических шестерен редуктора центрального привода газотурбинного двигателя, изготовленных из стали 20Х3МВФ / Деформация и разрушение материалов. 2014. № 7. С. 18 – 26.
3. Биргер И. А., Шорр Б. Ф., Шнейдерович Р. М. Расчет на прочность деталей машин. — М.: Машиностроение, 1966. — 616 с.
4. Надежность и ресурс авиационных газотурбинных двигателей / Под ред. Г. П. Свищева и И. А. Биргера. — М.: Машиностроение, 1969. — 539 с.
5. Мак-Ивили А. Дж. Анализ аварийных разрушений. — М.: Техносфера, 2010. — 416 с.

REFERENCES

1. Aviation gears and gearboxes: Handbook / É. B. Vulgakov (ed.). — Moscow: Mashinostroyeniye, 1981. — 374 p. [in Russian].
2. Orlov M. R., Ospennikova O. G., Naprienko S. A., Morozova L. V. Fatigue failure study of gas-turbine engine bevel gears in assembly gearbox made from steel 20Kh3MVF / Deform. Razrush. Mater. 2014. N 7. P. 18 – 26 [in Russian].
3. Birger I. A., Shorr B. F., Shneiderovich R. M. Strength analysis of machine components. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1966. — 616 p. [in Russian].
4. Reliability and service life of aviation gas-turbine engines / G. P. Svishchev i I. A. Birger (eds.). — Moscow: Mashinostroyeniye, 1969. — 539 p. [in Russian].
5. McEvily A. J. Metal failures: mechanisms, analysis, prevention. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-64-69

УДК (UDC) 620.179.16:621.785

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 38ХНЗМФА*

© Роман Александрович Воробьев^{1,2}, Виктория Витальевна Евстифеева¹, Виктор Николаевич Литовченко¹, Василий Васильевич Мишакин³, Владимир Наумович Дубинский²

¹ АО «ЦНИИ «Буревестник», г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: Linuxjuicy@gmail.com

² Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия.

³ Нижегородский филиал Института машиноведения им. А. А. Благодатова РАН, г. Нижний Новгород, Россия.

Статья поступила 31 января 2017 г.

Представлена перспективная методика неразрушающего контроля критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) для конструкционной марки стали 38ХНЗМФА после различных режимов термической обработки. Метод основан на ультразвуковом сканировании и механических испытаниях термоупрочненных образцов из стали 38ХНЗМФА после закалки от 850 °С и отпуска в широком интервале температур — 200, 400, 500, 580, 620 °С. Получены новые корреляционные зависимости между скоростью продольных и поперечных упругих волн и механическими свойствами стали, включая значения критического коэффициента интенсивности напряжений конструкций. Предложенная модель, объясняющая изменение акустических характеристик стали 38ХНЗМФА на основе фазовых изменений, протекающих в структуре во время отпуска, позволит проводить подобные исследования для других режимов термической обработки и других марок сталей. В предложенном методе коэффициент K_{Ic} определяется без разрушения целостности конструкций. При этом отклонение расчетных значений критического коэффициента интенсивности напряжений, полученных по данным акустических измерений, от экспериментальных данных не превышает 7,5 %. Представленный метод существенно снижает временные затраты, а также трудозатраты по определению механических характеристик на образцах и готовых изделиях из стали 38ХНЗМФА, поскольку исключает изготовление образцов и проведение испытаний. Разработанная методика может быть предложена для внедрения в производство как основная или дополнительная для оценки механических параметров материала после различных режимов термической обработки.

Ключевые слова: неразрушающий контроль; акустические параметры; трещиностойкость; термическая обработка; мартенсит; отпуск; механические свойства; фазовые превращения.

APPLICATION OF THE ULTRASONIC METHOD OF DIAGNOSTICS FOR 38KhN3MFA STEEL CRACK RESISTANCE ASSESSMENT

© Roman A. Vorobev^{1,2}, Victoria V. Evstifeeva¹, Viktor N. Litovchenko¹, Vasily V. Mishakin³, Vladimir N. Dubinskii²

¹ Central Research Institute “Burevestnik”, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: Linuxjuicy@gmail.com

² R. E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia.

³ A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod Branch, Nizhny Novgorod, Russia.

Submitted January 31, 2017.

This paper describes a promising technique of nondestructive expert quantitative assessment of critical stress intensity factor values (K_{Ic}) for 38KhN3MFA structural steel subjected to various modes of heat treatment. This method is based on ultrasonic scanning and mechanical tests of heat-strengthened samples of 38KhN3MFA steel after quenching from 850°C and tempering in a wide range of temperatures: 200, 400, 500, 580, 620°C. As a result, new correlations of considerable scientific interest were obtained between the velocity of longitudinal and transverse elastic waves and the mechanical properties of steel, including the values of critical stress intensity factor for structures. The proposed model, which explains the change in acoustic properties of 38KhN3MFA steel on the basis of the phase

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных Исследований (грант № 16-38-00874_мол_а).

changes taking place in the structure during tempering, will allow similar studies to be carried out for other heat treatment modes and other steel grades. In this method, the coefficient K_{1c} is determined without breaking the integrity of structures. Deviation of the calculated critical stress intensity factors, derived using the acoustic measurement data, from the experimental values does not exceed 7.5%. The use of this method significantly reduces the amount of time and labor needed to determine mechanical characteristics of samples and finished products made of 38KhN3MFA steel since it will not be necessary to manufacture samples and carry out tests. The developed technique can be offered for introduction in manufacturing as the main or additional method of assessing mechanical parameters of materials subjected to various modes of heat treatment.

Keywords: nondestructive control; acoustic parameters; crack resistance; heat treatment; martensite; temper; mechanical properties; phase transformations.

Акустические методы контроля широко применяются для оценки состояния металла конструкций без их разрушения [1].

Скорость распространения ультразвуковых волн — структурно-чувствительная характеристика. Она тесно связана с микроструктурой, фазовым составом, микродефектами [2] и уровнем внутренних напряжений, обусловленных дислокационной структурой и другими источниками искажения кристаллической решетки. Как правило, наблюдается значительное влияние термической обработки на акустические параметры металлических материалов. Изменение фазового состава, например, стали аустенитного класса приводит к изменению скорости упругих волн и механических характеристик [3, 4].

Цель данной работы — установление корреляционной зависимости между критическими значениями коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} , полученными при различных режимах термообработки стали 38ХНЗМФА, и акустическими параметрами.

Процесс определения K_{1c} трудоемкий и длительный. Это связано с тем, что момент страгивания (распространения) трещины согласно регламентирующим документам определяется способом касательной, что влечет за собой изготовление и испытания целого ряда образцов с разной формой концентратора. Поэтому большой интерес представляет выявление связи между коэффициентом интенсивности напряжений K_{1c} и акустическими характеристиками, в частности, скоростью прохождения ультразвуковых волн после различных режимов термообработки.

В связи с этим исследованы значения критического коэффициента интенсивности напряжений стали 38ХНЗМФА после закалки и отпуска в интервале температур 200 – 620 °С и оценено его влияние на скорость ультразвуковых волн в стали.

Влияние микроструктуры на формирование комплекса механических свойств и трещиностойкость изучали на образцах из стали 38ХНЗМФА после закалки от 850 °С и отпуска в течение трех часов при $T_{отп}$, равной 200, 400, 500, 580, 620 °С.

Твердость стали 38ХНЗМФА измеряли на твердомере Роквелла «Rockwell 574» (ГОСТ 9013). Ударную вязкость стандартных образцов размером 10 × 10 × 55 мм с U-образным надрезом определяли на копке РН-300 фирмы Walter + Bai AG с энергией удара 300 Дж (ГОСТ 9454). Механические характеристики и критический коэффициент — на испытательной машине «Inspekt 100 table».

Согласно нормативной методике для определения одного значения K_{1c} использовали четыре образца призматической формы размером 10 × 10 × 55 мм: гладкий; с U-образным надрезом; два образца с V-образным надрезом и предварительно выращенной трещиной. Коэффициент интенсивности напряжений определяли при пониженной (–50 °С) температуре. Нагружение (деформирование) проводили по схеме трехточечного изгиба.

Относительная погрешность (ϵ) измерения критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} не превысила 10 %, погрешность определения KCU — 5 %.

Плотность материала оценивали методом гидростатического взвешивания на весах Sartorius ED с погрешностью $\pm 0,003$ г/см³.

Акустические параметры (время распространения, скорость ультразвуковых волн) измеряли эхо-импульсным методом. Частота зондирующего сигнала 5 МГц. В качестве излучающего устройства использовали дефектоскоп УСД-50, для регистрации амплитудно-временной диаграммы — цифровой осциллограф Tektronix TDS 1012 В с переменной частотой дискретизации: для поперечных волн — 250 МГц, для продольных волн — 500 МГц. Схема измерений представлена на рис. 1. Время (t) распространения ультразвуковых волн определяли между синфазными максимумами первого и второго отраженных сигналов, с учетом частоты дискретизации, длину акустического пути — с помощью измерения толщины материала h в месте установки пьезоэлектрических преобразователей. Скорость упругих волн рассчитывали как $v =$

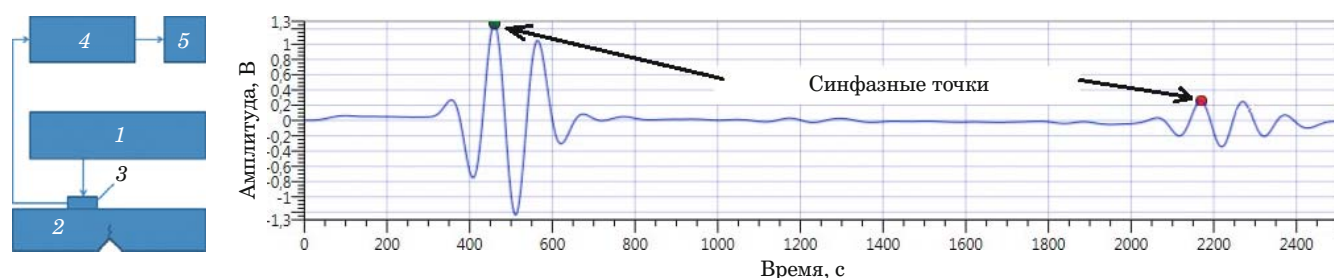


Рис. 1. Схема ультразвуковых измерений (1 — генератор (дефектоскоп УСД-50); 2 — призматический образец из стали 38ХНЗМФА с V-образным надрезом и с предварительно выращенной трещиной; 3 — пьезодатчик; 4 — осциллограф; 5 — ПК с программной средой для обработки сигналов) и графическое представление ультразвуковых измерений

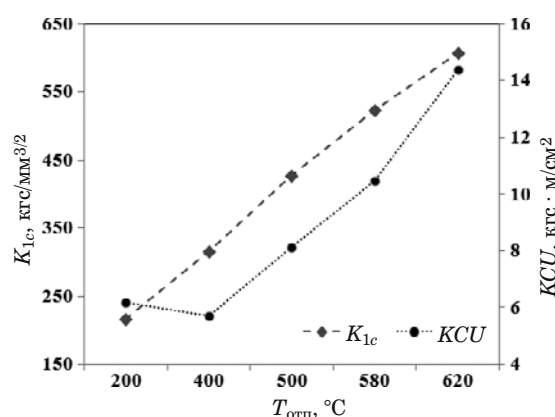


Рис. 2. Влияние термической обработки на трещиностойкость и ударную вязкость стали 38ХНЗМФА

$= 2h/t$. Погрешность измерения времени распространения упругой волны (УВ) составляла 2–3 нс, погрешность измерения скорости упругих волн — 3 м/с.

При отпуске в закаленной стали идут следующие процессы: распад мартенсита — пересыщенного твердого раствора углерода в α -железе; распад и превращение остаточного аустенита; в мартенсите, имеющем высокую плотность дислокаций, по мере повышения температуры отпуска реализуются процессы возврата первого и второго рода, а при высокой температуре — и процесс рекристаллизации [5].

В результате распада твердого раствора образуется смесь феррита и карбидов, развивается

переход карбидов одного типа в карбиды другого типа, уменьшается степень дисперсности карбидной фазы. По мере повышения температуры отпуска снижаются внутренние (закалочные) напряжения [6]. В общем случае процессы, происходящие при повышении температуры отпуска, ведут к значительному снижению прочностных и повышению пластических характеристик стали 38ХНЗМФА (табл. 1). Ударная вязкость, показывающая энергоемкость деформации и разрушения, в целом увеличивается. Критический коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины K_{1c} (рис. 2) монотонно возрастает с увеличением температуры отпуска.

При повышении температуры отпуска стали 38ХНЗМФА с 200 до 400 °C характеристики вязкости K_{1c} и KCU ведут себя по-разному: K_{1c} повысился, а ударная вязкость несколько снизилась (с 6,2 до 5,7 кгс · м/см²). Это можно объяснить тем, что величина K_{1c} отражает рост сопротивления материала развитию трещины за счет повышения пластичности, в то время как значение KCU включает работу зарождения A_z и работу развития A_p трещины. Отпуск на 400 °C, вероятно, сопровождается увеличением работы A_p , которая, как и K_{1c} , характеризует трещиностойкость. При среднем отпуске происходит срыв когерентности и обособление карбидной фазы, после чего частицы карбидов быстро растут, хотя еще и сохраняют пластинчатую форму (микроструктура стали — троостит отпуска). Это может облегчать зарождение трещин вблизи карбидных

Таблица 1. Механические характеристики стали 38ХНЗМФА после различных режимов термообработки

Температура отпуска, °C	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	HRC	KCU (+20 °C), кгс · м/см ²	K_{1c} (–50 °C), кгс/мм ^{3/2}
200	1954	1570	11,5	48,0	53	6,2	219
400	1572	1430	10,1	52,4	44	5,7	316
500	1419	1327	12,3	55,5	42	8,1	428
580	1299	1223	14,4	60,1	35	10,5	524
620	1150	1067	14,7	62,5	33	14,4	621

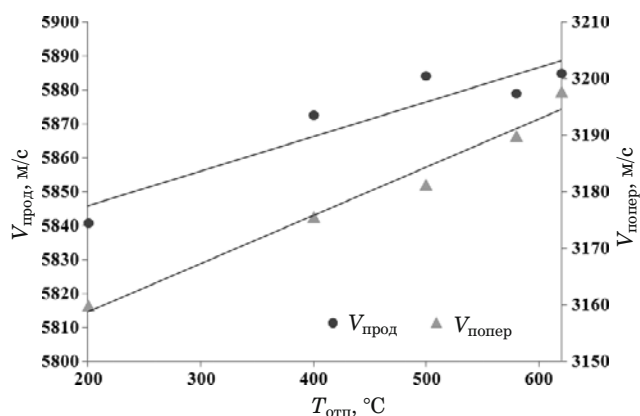


Рис. 3. Влияние термической обработки на скорость поперечных и продольных ультразвуковых волн

частиц, за счет чего уменьшаются работа A_3 и в целом величина KCU .

Рост коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины K_{1c} при повышении температуры отпуска, по-видимому, связан с тем, что концентрация более пластичных фаз, чем мартенситная, увеличивается в объеме материала с повышением температуры отпуска, что приводит к возрастанию вязкости и трещиностойкости. Изменение фазового состава также приводит к изменению скорости упругих волн.

Зависимости скорости упругих волн от температуры отпуска в стали 38ХНЗМФА представлены на рис. 3. и в табл. 2. Зависимости скорости ультразвуковых волн от температуры отпуска $T_{отп}$ в исследуемом температурном интервале близки к линейным. Наблюдается высокая корреляция между скоростями ультразвука и $T_{отп}$. Для поперечных волн коэффициент корреляции $R = 0,97$, для продольных — $0,93$. Скорость прохождения поперечной волны ($v_{попер}$) является более структурно-чувствительным параметром для регистрации превращений при отпуске стали, чем скорость прохождения продольной волны ($v_{прод}$). Таким образом, изменения K_{1c} стали после отпуска целесообразно оценивать, используя в качестве акустического параметра скорость поперечных волн.

Таблица 2. Акустические характеристики стали 38ХНЗМФА после различных режимов термообработки

Температура отпуска, °C	$v_{попер}$, м/с	$v_{прод}$, м/с
200	3160	5841
400	3176	5872
500	3181	5885
580	3190	5879
620	3198	5885

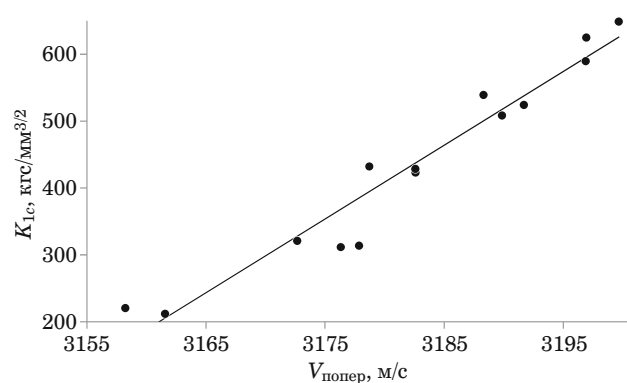


Рис. 4. Связь коэффициента K_{1c} со скоростью поперечной волны в стали 38ХНЗМФА после различных режимов отпуска

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента K_{1c} от скорости поперечной волны; коэффициент корреляции $R = 0,98$. Зависимость $K_{1c}(v_{попер})$ имеет линейный характер и ее можно представить в виде

$$K_{1c} = 11,02v_{попер} - 34641. \quad (1)$$

В табл. 3 для сравнения приведены экспериментальные данные и результаты, полученные путем расчета по регрессионной модели. Отклонение расчетных значений K_{1c} от экспериментальных в среднем составляет 7,5 %.

По мере повышения температуры отпуска в стали развиваются процессы, ведущие к росту объемной доли карбидной фазы, уменьшению степени дисперсности карбидов и повышению плотности материала, в результате чего происхо-

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения K_{1c} при различных температурах отпуска

K_{1c}	Температура отпуска, °C				
	200	400	500	580	620
$K_{1c}^{экср} (-50\text{ °C}), \text{кгс/мм}^{3/2}$	219	316	428	524	621
$K_{1c}^{расч}, \text{кгс/мм}^{3/2}$	181	354	417	512	599
$\Delta K_{1c}, \text{кгс/мм}^{3/2}$	38	38	11	12	22

Таблица 4. Физико-механические характеристики стали 38ХНЗМФА после различных режимов термообработки

Температура отпуска, °C	Плотность ρ , г/см ³	$E_{расч}$, МПа	$E_{экср}$, МПа
200	7814	201 570	189 017
400	7828	204 121	202 726
500	7829	205 001	201 956
580	7831	206 255	203 000
620	7835	210 222	194 796

дит увеличение модуля упругости стали и скорости прохождения упругих волн. Расчетный и экспериментальный модули упругости после различных режимов температуры отпуска представлены в табл. 4.

Изменение модулей можно учесть, используя различные приближения [8, 9]. Задача определения эффективных модулей M упругих свойств многофазного материала сначала была решена Фойгтом [10] путем усреднения матрицы упругих модулей кристалла, а затем Рейссом [11] из усреднения матрицы коэффициентов податливости. Модули, например, двухфазного материала по приближению Фойгта и Рейсса находят с помощью следующих выражений:

$$M_c = M_1 u_1 + M_2 u_2, \quad (2)$$

$$1/M_c = u_1/M_1 + u_2/M_2, \quad (3)$$

где M_c , M_1 , M_2 — модули упругости всего материала, фазы 1 и фазы 2 соответственно; u_1 и u_2 — процентное содержание первой и второй фаз $u_1 + u_2 = 1$.

Выделение фазы, имеющей модули упругости выше модулей матрицы, должно приводить к увеличению модулей упругости всего материала и, соответственно, к повышению скорости упругих волн, которая определяется для поперечных и продольных волн с помощью следующих выражений [9]:

$$v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad (4)$$

где v_t и v_l — скорости распространения сдвиговой и продольной ультразвуковых волн соответственно; ρ — плотность материала; μ — модуль сдвига; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона. Полученные изменения скорости ультразвуковых волн можно объяснить эволюцией микронапряжений и фазовыми изменениями, происходящими при термообработке стали 38ХНЗМФА.

Существенное влияние термообработки на прочностные и пластические свойства исследуемого металла и монотонное изменение скорости упругих волн, связанное с эволюцией структуры материала, позволило получить высокую корреляционную связь величины трещиностойкости с акустической характеристикой.

Таким образом, экспериментальные исследования показали высокую чувствительность скорости распространения ультразвуковых волн к структурным изменениям при термической обработке стали 38ХНЗМФА. Установлена корреляционная связь между критическим коэф-

фициентом интенсивности напряжений стали 38ХНЗМФА и акустическими параметрами. Наиболее чувствительным параметром к изменению K_{1c} в результате термической обработки является скорость распространения поперечных ультразвуковых волн.

Получены зависимости скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн, величины коэффициента трещиностойкости K_{1c} и ударной вязкости стали 38ХНЗМФА от температуры отпуска в интервале 200 – 620 °С. Вид зависимостей носит линейный характер, за исключением аномального уменьшения K_{1c} при температурах 300 – 400 °С.

Отклонение значений K_{1c} , рассчитанных по данным акустических измерений, от экспериментальных данных в среднем составляет 7,5 %.

Показана принципиальная возможность оценки параметра трещиностойкости K_{1c} акустическим методом по результатам измерения скорости прохождения поперечных ультразвуковых волн для стали 38ХНЗМФА в исследованном интервале температур. Данная оценка трещиностойкости имеет большое значение, поскольку сталь 38ХНЗМФА используется для изготовления ответственных деталей в машиностроении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботаки А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. — М.: Машиностроение, 1983. — 79 с.
2. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. — М.: Мир, 1972. — 308 с.
3. Мишакин В. В., Ключников В. А., Гончар А. В. Связь энергии деформации с коэффициентом Пуассона при циклическом нагружении аустенитной стали / ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 32 – 36.
4. Бернштейн М. Л., Рахштадт А. Г. Металловедение и термическая обработка стали: Справочник. Т. 1. — М.: Металлургия, 1983. — 368 с.
5. Гуляев А. П. Металловедение. — М.: Металлургия, 1986. — 544 с.
6. Стародубов К. Ф. Процессы, происходящие при отпуске. — М.: Профиздат, 1960. — 32 с.
7. Гольштейн М. И., Литвинов В. С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. — М.: Металлургия, 1986. — 321 с.
8. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
9. Курдюмов Г. В. Явления закалки и отпуска стали. — М.: Металлургиздат, 1960. — 64 с.
10. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. — Berlin: Teubner, 1928. — 625 p.
11. Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle / Zs. angew. Math. und Mech. 1929. Bd. 9. N 1. P. 49 – 58.

REFERENCES

1. Botaki A. A., Ul'yanov V. L., Sharko A. V. Ultrasonic testing of strength properties of structural materials. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1983. — 79 p. [in Russian].

2. **Truell R., Elbaum Ch., Chik B.** Ultrasonic methods in solid state physics. — Moscow: Mir, 1972. — 308 p. [Russian translation].
3. **Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Gonchar A. V.** The relationship between deformation energy and Poisson's ratio under cyclic loading of austenitic steel / *Zh. Teor. Fiz.* 2015. Vol. 85. Issue 5. P. 32 – 36 [in Russian].
4. **Bernshtein M. L., Rakhshadt A. G.** Metallurgy and heat treatment of steel: reference book. Vol. 1. — Moscow: Metallurgiya, 1983. — 368 p. [in Russian].
5. **Gulyaev A. P.** Metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 544 p. [in Russian].
6. **Starodubov K. F.** Processes occurring during the tempering of steels. — Moscow: Profizdat, 1960. — 32 p. [in Russian].
7. **Gol'shtein M. I., Litvinov V. S., Bronfin B. M.** Metallophysics of high-strength alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 321 p. [in Russian].
8. **Valiev R. Z., Aleksandrov I. V.** Nanostructured materials obtained by intense plastic deformation. — Moscow: Logos, 2000. — 272 p. [in Russian].
9. **Kurdyumov G. V.** The phenomena of hardening and tempering steel. — Moscow: Metalurgizdat, 1960. — 64 p. [in Russian].
10. **Voight W.** Lehrbuch der Kristallphysik. — Berlin: Teubner, 1928. — 625 p.
11. **Reuss A.** Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle / *Zs. angew. Math. und Mech.* 1929. Bd. 9. N 1. P. 49 – 58.

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-70-72

УДК (UDC) 658.5

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ (СЛИЧИТЕЛЬНЫЕ) ИСПЫТАНИЯ КАК ДОКАЗАТЕЛЬНАЯ БАЗА КОМПЕТЕНТНОСТИ ЛАБОРАТОРИЙ

© Ирина Федоровна Чепкова¹, Сергей Викторович Крейнин²,
Ольга Ивановна Пономарева¹

¹ Санкт-Петербургский институт управления и пищевых технологий, Санкт-Петербург, Россия;
e-mail: chepkova_irina@mail.ru

² ООО «Надлежащая экспертная практика», Москва, Россия; e-mail: s.kreynin@mail.ru

Статья поступила 12 декабря 2017 г.

Рассмотрены современные требования к испытательным лабораториям в части проверки квалификации путем межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний (МСИ). Показана сопоставимость международных и российских подходов в выборе периодичности и принципа формирования плана участия аккредитованных лабораторий в проверке квалификации с учетом охвата области аккредитации, приведены примеры нормативных документов международных (ИЛАС) и национальных (Росаккредитация) органов по аккредитации. Подчеркнута важность применения МСИ в контроле качества результатов испытаний для лабораторий, которые участвуют в исследовании экспортируемой в различные страны продукции, в том числе, для включенных в Реестр органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров) Таможенного союза, осуществляющих оценку соответствия продукции требованиям технических регламентов Евразийского экономического союза (Таможенного союза). Описаны варианты организации проверки квалификации — провайдерами МСИ или силами лабораторий-участников, а также возможности использования результатов сличений в практике лабораторий не только для оценки их компетентности органами по аккредитации, но и в повседневной практике управления качеством как свидетельство эффективности функционирования системы менеджмента качества.

Ключевые слова: управление качеством; межлабораторные сличительные (сравнительные) испытания (МСИ); аккредитация; испытательные лаборатории.

INTERLABORATORY COMPARISONS AS EVIDENCE BASE FOR THE COMPETENCE OF LABORATORIES

© Irina F. Chepkova,¹ Sergey V. Kreynin,² Olga I. Ponomareva¹

¹ Saint Petersburg Institute for management and food technologies, Saint Petersburg, Russia;
e-mail: chepkova_irina@mail.ru

² JSC “Good expert practice”, Moscow, Russia; e-mail: s.kreynin@mail.ru

Submitted December 12, 2017.

In the article the questions connected with current requirements of test laboratories in terms of proficiency test by interlaboratory comparison (comparative) the test (PT) were considered. The comparability of international and Russian approaches in the choice of periodicity and the principle of the formation of a plan for the participation of accredited laboratories in proficiency testing given the scope of the accreditation area, examples of documents of the accreditation bodies international accreditation system ILAC and the national accreditation body of the Federal service for accreditation is shown. Highlighted the importance of PT in the quality control of test results, especially for those laboratories which are involved in study of products exported to various countries, including those which included in the Register of certification bodies and testing laboratories (centers) of the Customs Union carrying out assessment of conformity of products to requirements of technical regulations of the Eurasian

economic Union (Customs Union). Attention is drawn to the options for the organization of proficiency testing providers of PT, or of participating laboratories, as well as the possibility of using the results of the comparison in practice of laboratories to assess their competence by accreditation bodies, but also in the everyday practice of quality management and evidence of the effectiveness of the quality management system.

Keywords: quality control; interlaboratory comparisons; accreditation; testing laboratories.

В свете последних тенденций развития подходов к оценке технической компетентности испытательных лабораторий и судебных разбирательств с их участием появляется острая потребность в документальном и объективном подтверждении того, что получаемые результаты испытаний воспроизводимы и достоверны.

После присоединения Росаккредитации к Договоренности о взаимном признании АПЛАК (APLAC MRA), а затем и к аналогичной Договоренности Международной организации по аккредитации лабораторий ИЛАК (ILAC MRA), существует возможность признания результатов, содержащихся в протоколах, которые выданы лабораториями членов Договоренностей ИЛАС, и принятия этих документов во всем мире. Таким образом, данные Договоренности обеспечивают основу для содействия международной торговле и устранения технических барьеров, но требования к российским испытательным лабораториям становятся более строгими.

Многие отечественные испытательные лаборатории, которые проходили аккредитацию в международных органах по аккредитации (например, в немецком органе по аккредитации DAkkS, в датском — DANAK и т.п.) знают, насколько это сложно и какое внимание уделяется контролю качества результатов испытаний, причем при оценке методов часто необходима проверка квалификации посредством межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний (МСИ). В соответствии с Руководством ЕА-4/18 [1] по уровню и периодичности участия в проверке квалификации лабораториям необходимо определять группы методов измерений, показателей и объектов, включающих методики испытаний (измерений, исследований), для которых результаты МСИ по одной методике могут быть распространены на другие методики испытаний (измерений, исследований) из группы. Такие группы методов измерения, показателей и объектов называют термином «суб-дисциплины». Лабораториям необходимо документально подтвердить выбор суб-дисциплин и запланировать участие в МСИ. Рекомендовано, чтобы сформированный согласно установленному принципу план МСИ охватывал как минимум один цикл аккредитации (5 лет). Такой план необходимо ежегодно пересматривать на предмет актуальности и при необходимости вносить изменения.

В октябре 2016 г. Федеральная служба по аккредитации утвердила документ «Политика Росаккредитации по участию в деятельности по проверке квалификации путем проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний» [2], в котором обозначены аналогичные требования участия аккредитованных лабораторий в программах МСИ: «...Аккредитованная лаборатория в течение 5 лет с момента принятия решения об аккредитации должна принять участие в МСИ по всем методам испытаний, включенным в область аккредитации», «...Указанные требования обязательны в тех сферах, где такое участие применимо». Участие в МСИ и использование результатов сличений непосредственно для контроля качества также закреплено в требованиях международного стандарта ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 [3] (п. 5.9.1.b) и Критериях аккредитации (Приказ Минэкономразвития от 30 мая 2014 г. № 326 с изменениями [4] (п. 23.11)). Поэтому успешное участие в проверках квалификации обеспечивает выполнение установленных в России требований к лабораториям и поддерживает уверенность их руководителей и заказчиков в достоверности результатов испытаний, а также используется органами по аккредитации для подтверждения соответствия лаборатории критериям аккредитации.

С учетом гармонизации национальной и международной практики оценки лабораторий имеет место некий переходный период, когда лабораториям необходимо пересмотреть область своей деятельности (область аккредитации) и запланировать участие в МСИ по ключевым методикам испытаний (измерений, исследований), входящим в группы методов (субдисциплины), для соответствия требованиям национального органа по аккредитации с учетом охвата области аккредитации за 5 лет.

Процесс организации МСИ очень трудоемок и не так прост, как может показаться на первый взгляд. При отсутствии провайдеров МСИ по всем методам из области аккредитации возможна организация сличений между несколькими заинтересованными лабораториями. ГОСТ Р 8.690–2009 (ILAC-G22:2004) [5] допускает, что «в некоторых случаях МСИ могут быть спланированы и осуществлены самими лабораториями» и «...при этом должны быть обеспечены

объективность и независимость при организации МСИ и принятии решений». Но при проведении МСИ только силами лабораторий-участников очень сложно собрать нужное для достоверности количество лабораторий, подготовить однородные образцы и представить грамотные отчеты, так как требуется наличие квалифицированного, не занятого в рутинных испытаниях персонала, материально-технической базы для подготовки образцов и обеспечения их однородности, а также обеспечение механизма беспристрастности. Кроме того, подготовка отчетов также требует определенных навыков (например, владения статистическими методами анализа данных), особенно при использовании количественных методов исследований (испытаний) и измерений.

Участие в межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаниях не должно сводиться к формальному участию в одном-двух раундах. Для соответствия международным и национальным требованиям нужно подходить к данному процессу комплексно, и положительные результаты МСИ можно использовать не только для аккредитованных лабораторий при их оценке, но и для других целей.

Конечно же, в первую очередь, результаты участия в МСИ являются основой контроля качества результатов исследований (испытаний) и измерений, особенно в тех случаях, когда нет стандартных образцов, позволяющих дать опорное значение для проведения контроля точности и достоверности применяемых методик испытаний. И при отсутствии стандартных образцов МСИ, пожалуй, самый объективный способ подтвердить, что методика реализована верно. В случае выявления несоответствий, связанных с неудовлетворительными результатами внутрилабораторного контроля для оценки результативности корректирующих действий, участие в МСИ позволяет дать объективные свидетельства устранения этих несоответствий.

Кроме того, МСИ полезно проводить:

при разработке новых методик и их валидации, а также верификации стандартных методик измерений: положительные результаты МСИ помогут лаборатории доказать, что оценка пригодности методики и ее внедрение прошли успешно на базе конкретной испытательной лаборатории;

при выборе субподрядной лаборатории, так как результаты МСИ испытательной лаборатории будут служить независимым доказательством ее компетентности в проверенных методиках испытаний;

при закупке нового оборудования и расходных материалов иногда необходимо провести дополнительную проверку, чтобы удостовериться в

правильности мероприятий по вводу в эксплуатацию и использованию закупленных товаров;

при анализе руководством деятельности испытательной лаборатории, поскольку результаты участия в проверках квалификации наглядно показывает уровень лаборатории, компетентность ее специалистов и зоны риска.

Таким образом, участие в МСИ — это показатель зрелости лаборатории и серьезного отношения к качеству предоставляемых услуг. Результаты успешного участия в МСИ можно активно использовать при внешних и внутренних оценках, рекламах и акциях для создания положительного имиджа организации.

ЛИТЕРАТУРА

1. EA-4/18. Guidance on the level and frequency of proficiency testing participation, 2010. URL: <http://www.european-accreditation.org/publication/ea-4-18-inf-rev00-june-2010-rev> (дата обращения 05.12.2017).
2. Политика Росаккредитации в отношении проверки квалификации путем проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний. Утв. руководителем Федеральной службы по аккредитации 28 октября 2016 года. URL: <http://fsa.gov.ru/index/staticview/id/444> (дата обращения 05.12.2017).
3. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2012. — 62 с.
4. Приказ Минэкономразвития от 30 мая 2014 года N 326 (с изм. от 17 марта 2017 года) «Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации».
5. ГОСТ Р 8.690–2009 (ILAC-G22:2004). Государственная система обеспечения единства измерений. Использование программ проверки квалификации посредством межлабораторных сравнительных испытаний при аккредитации испытательных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2010. — 16 с.

REFERENCES

1. EA-4/18. Guidance on the level and frequency of proficiency testing participation, 2010. URL: <http://www.european-accreditation.org/publication/ea-4-18-inf-rev00-june-2010-rev> (accessed 05.12.2017).
2. The policy of the Russian accreditation regarding the testing of qualifications through interlaboratory comparative. Approved by the Head of the Federal Service for Accreditation on October 28, 2016. URL: <http://fsa.gov.ru/index/staticview/id/444> (accessed 05.12.2017) [in Russian].
3. RF State Standard GOST ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2012. — 62 p. [in Russian].
4. The order of Ministry of economic development dated 30 May 2014 No. 326 “On approving the accreditation Criteria, the list of documents confirming compliance of the applicant, the accredited person to accreditation criteria and list of documents in the field of standardization, compliance with which applicants, accredited person and ensures their compliance with the accreditation criteria” [in Russian].
5. RF State Standard GOST R 8.690–2009 (ILAC-G22:2004). State system for ensuring the uniformity of measurements. Use of proficiency testing by interlaboratory comparisons for accreditation in testing. — Moscow: Standartinform, 2010. — 16 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-73-76

STATUS AND RESULTS OF RUSSIAN NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SERVICE (50 YEARS SINCE FOUNDATION)

© Alexander Yu. Kuzin¹ and Alexander D. Kozlov²¹ All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia.² National Standard Reference Data Service Center, Moscow, Russia; e-mail: kozlov@vniims.ru*Submitted December 4, 2017.*

The article describes NSRDS legal basis including summaries of Federal Law “On assurance of measurement uniformity,” RF Government Decree “Regulations Concerning National Standard Reference Data Service on Physical Constants and Substances and Material’s Properties,” Rosstandart Administrative Order (April, 2016) concerning NSRDS Center, list of Rosstandart normative documents. Together with NSRDS structure and activity areas describe definition of SRD and NSRDS Procedures. The structure of the best SRD System in industry at “ROSATOM” is shown. Results of certification SRD and NSRDS Procedures for last years is presented together with Government Program. Described International (CIS) SRD System and some results of the System activity. Plans for next 10 years NSRDS development in presented.

Keywords: Standard Reference Data; National Standard Reference Data Service (NSRDS); NSRDS metrological procedure; NSRDS Center; properties of materials and substances; physical constants; NSRDS programs.

National Standard Reference Data Service (NSRDS) was established on the proposal of Prof. V. V. Boytsov (former chairman of USSR Gosstandart) in 1965 as per **USSR Council of Minister Decree “Regarding Improvements in Standardization Activities Nationwide”** dated January 11, 1965 #16 [1].

Federal Law “On Assurance of Measurement Uniformity” dated June 26, 2008 # 102-FZ [2] is now the main legal document, which defines the service activities.

According to the article 21, p.10 National Standard Reference Data Service on physical constants, substances and material’s properties carries out its activities, focused on development and implementation of Standards Reference Data (SRD) into the science and engineering areas in order to provide on assurance of measurement uniformity based on use of abovementioned standards reference data, as well as maintains the appropriate sections of Federal Information Fund (FIF).

The Russian Federation Government Decree “Regulations Concerning National Standard Reference Data Service on Physical Constants and Substances and Material’s Properties” dated August 20, 2001 # 596 [3] is the main ruling document on NSRDS.

The Government decree states objectives, structure and documents of NSRDS:

Art. 4. Standard reference data comprises physical constant’s values as well as substances and

material’s properties should be determined according to established procedure and approved by Federal Agency for Technical Regulating and Metrology (Rosstandart).

Art. 5. NSRDS main objectives are:

a) Carrying out activities aimed at elaboration and application of SRD in the science, engineering and technology areas to provide unity of measurements on their base;

b) Delivering SRD to industrial, and scientific entities, as well as to other customers;

c) Determination and forecasting the needs for SRD;

d) Elaboration and implementation of SRD Development Programs;

e) Contribution to the international collaboration, representation of RF interests in the process of considering SRD application, implementation of international treaties in the area of substances and material’s properties researches.

Art. 6. SRD development carried out by state scientific metrological institutions and other organizations under Ministry of Industry, Ministry of Energy, Ministry of Education, Russian Academy of Science and State Atomic Energy Corporation “Rosatom,” utilizing technical, software and information tools and systems.

Art. 7. NSRDS managed by Rosstandart, while scientific and systematical support of NSRDS should be given by Rosstandart’s Scientific Metrol-

ogy Center, named “Standard Reference Data” (NSRDS Center).

Art. 8. Documents, governing NSRDS activities, approved by Rosstandart.

Rosstandart Administrative Order “Regulations Concerning Rosstandart’s Scientific Metrology Center “Standard Reference Data” (NSRDS Center)” dated April 4, 2016 # 393 [4] states area and order of NSRDS functions and activities within the framework of Rosstandart and VNIIMS:

1. NSRDS Center functions are performed by VNIIMS.

2. Rosstandart should organize activities of NSRDS Center focused on SRD development and implementation, as well as keeping records of appropriate sections of Federal Information Fund on Assurance of Measurement Uniformity.

3. NSRDS Center in its activities is governed by RF laws, Federal Agency for Technical Regulating and Metrology administrative orders, NSRDS Regulations, VNIIMS Articles of Association, and regulatory documents regarding Assurance of Measurement Uniformity.

4. NSRDS Center main functions are:

a) Organizing the development and implementation of SRD to assurance of measurement uniformity in priority areas of science and technology development;

b) Organizing research and methodological support of NSRDS activities, including:

contributing to arrangement and implementation of SRD development programs, including Standards Development Programs in RF;

conducting scientific and technical expert reviews and certifications of reference data, methods for data collection, as well as validity of reference data, databases and databanks on substances and material’s properties;

depositing NSRDS documents, containing certified data;

performing examination of official, reference and informational editions on substances and material properties;

organizing activity of TC-180 Secretariat “National Standard Reference Data Service.”

Besides three documents mentioned above there is over dozen of Standards, Guides and Recommendations, which define many areas of NSRDS activity:

GOST R 8.614–2005. GSI (State System for ensuring the uniformity of measurements). National Standard Reference Data Service. General Rules [5];

GOST 8.566–2011. GSI. Intergovernmental Data System on Physical Constants, Substances, and Material’s Properties. General Rules [6];

RD 50-382–83. Methodology Guidelines. Procedure for Elaboration of Standard Reference and Recommended Reference Data Tables;

RD 50-383–83. Guide. Procedure for Registration Standard Reference and Recommended Reference Data Tables;

R 50.2.067–2009. Recommendation on Metrology. Validation of Data on Physical Constants, Substances and Material Properties. General Rules;

MI 2215–92. Recommendation. GSI. Databases and Databanks. General Provisions and Certification Procedure.

The main products of NSRDS are SRD, Recommended Reference Data (RRD) and NSRDS metrological procedures. Table 1 describes data definitions and certification procedures.

The scheme in Fig. 1 below presents NSRD system structure and activities area international organization: ISO — International Standards Organization; IAPWS — The International Association for the Properties of Water and Steam; IAAE — International Agency Atomic Energy; CODATA — Committee on Data for Science and Technology; IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry. These organizations approve and issues very important international ta-

TABLE 1. Definitions and Certifications Procedures

Definitions	Certification Procedures
Standard Reference Data (SRD): Data on physical constants, substances and material’s properties, represented in numerical or analytical form that passed examination in NSRDS Center, and approval from Federal agency (Rosstandart).	TC-180 and NSRDS Center shall organize expertise of draft tables. SRD Tables, approved by Rosstandart, registered by NSRDS Center and added to the Federal Information Fund on Assurance of Measurement Uniformity (FIF).
Recommended Reference Data (RRD): Data on physical constants, substances or material’s properties, represented in numerical or analytical form that passed examination and certification in NSRDS Center.	Certification of RRD Tables and NSRDS Procedures shall be done by VNIIMS along with NSRDS Center according GOST R 8.614–2005;
NSRDS Metrological Procedure: Metrological procedure for calculated or experimental determination of data on substances or material’s properties.	Approved RRD Tables and NSRDS Procedures registered at NSRDS Center and added to FIF.

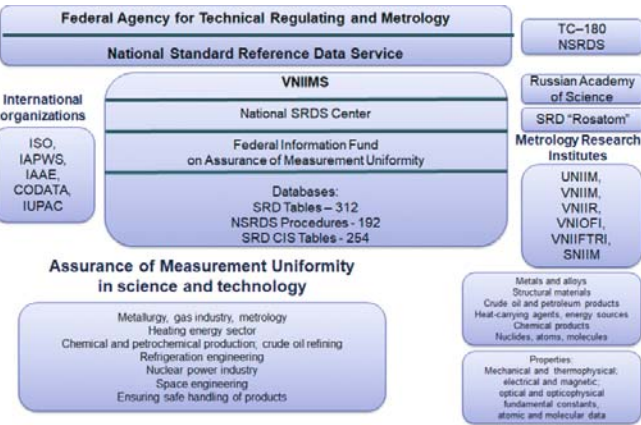


Fig. 1. Russian NSRD Service activity

bles on properties of materials and substances, which became SRD.

The basic products of NSRD Service is Standard Reference Data tables, which produces every year according the **National Program “Development of Industry and its Competitive Growth”** the RF Government Decree dated April 15, 2014.

Sub-Program 8 is “Development of Technical Regulating System, Standardization and Assurance of Measurement Uniformity” [7].

- Program target indicators and figures are:
- level of harmonization and the number of approved national standards;
 - number of approved primary State measurement standards;
 - accuracy of national and international time scales;
 - number of registered Standard Reference Data.

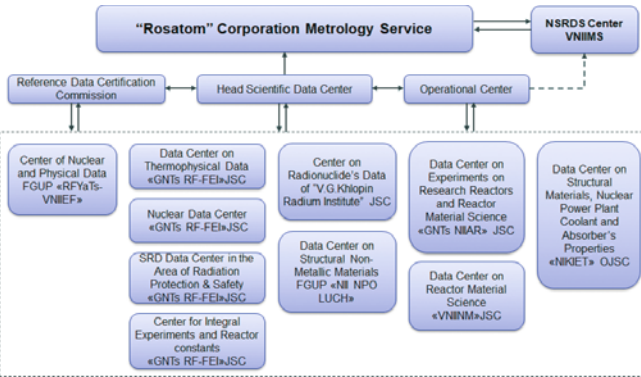


Fig. 2. The structure and data centers of Rosatom

The program provide budget financing for 15 SRD tables each year until 2020.

In Table 2 the total number of certified Standard Reference Data and certified NSRDS metrological procedures in main areas as of 1.01.2017 are presented.

The Rosatom Corporation has the most developed industrial Standard Reference Data System in Russia, which works with NSRDS Center and approves the joint Documents and Standard Reference Data. The structure and data centers of the System are shown in Fig. 2.

In October 6, 1992 in Tashkent City CIS, countries signed the **Collaboration Agreement on generation and use of data on physical constants and substances and material’s properties**.

According to the Agreement the Intergovernmental Data System on Physical Constants, Substances and Material’s Properties of CIS Members (IDS) was developed.

The IDS works according to the GOST 8.566–2011 “GSI. Intergovernmental Data System

TABLE 2. Certified SRD Tables and NSRDS metrological procedures

Scope of Use	Quantity	
	SRD Tables	NSRDS metrological procedures
Metrology (dilatometry, pure materials, etc.)	53	14
Prospecting, production, processing and pipeline transport	59	23
Power energy and energy saving	36	27
Atomic energy industry, including safety	16	32
Risk reduction and mitigation of consequences of natural disasters and man-induced disasters	4	9
Laser and electronic-ion-plasma technologies	13	19
Nanotechnologies and nanomaterials	16	14
Diaphragm construction and catalyst system technologies	17	24
Ferropiezoceramics and semiconductor materials	34	26
High-energy state of metals	64	4
In total:	312	192

TABLE 3. Certified SRD CIS Tables

Scope of Use	Quantity
Metrology (dilatometry, pure materials, etc.)	38
Prospecting, production, processing and pipeline transport	53
Power energy and energy saving	7
Atomic energy industry, including safety	20
Risk reduction and mitigation of consequences of natural disasters and man-induced disasters	24
Laser and electronic-ion-plasma technologies	13
Nanotechnologies and nanomaterials	11
Diaphragm construction and catalyst system technologies	14
Ferropiezoceramics and semiconductor materials	22
High-energy state of metals	52
In total:	254

on Physical Constants and substances and Material's Properties. Main Principles."

There are following data definitions and certification procedure for SRD CIS:

data on physical constants, substances and material's properties, represented in numerical or analytical form that passed examination and certification in SRD CIS System and is approved by MGS Council under the notion of STD or SD category;

SRD CIS Tables developer should submit draft tables to MTC 180 Committee for certification. MTC 180 should arrange expert review and send tables to MGS for approval;

Tables, approved by MTC 180, are registered in the SRD CIS Table's Register.

CIS SRD tables are developing according to MGS program on elaboration of certified data: "program on elaboration of Standard Reference Data on physical constants, substances and material's properties in specific disciplines for 2016 – 2018" approved at 48th MGS Session:

section 1. Physical constants — 4 STD Tables;

section 2. Data on solid material's properties — 12 STD Tables;

section 3. Data on properties of gases and liquids — 13 STD Tables (29 STD Tables in total).

Since the foundation of CIS SRD System 254 tables were developed and certified (Table 3).

During the next 10 years the National Standard Reference Data Service will develop following main directions:

supply industry and science Standard Reference Data for new materials and substances and new innovation technologies and projects;

supply industry Standard Reference Data for developing of digital economy (in particular problem of mathematic modeling);

organize several industrial Standard Reference Data Systems using "Rosatom" experience and example;

organize NSRDS Center on properties of Hydrocarbons for flow (volume) and quality measurements;

update most of the NSRDS legal documents;

increase the international cooperation in area of data for science and technology, especially within the frame work of CODATA.

REFERENCES

1. The USSR Council of Minister Decree "Regarding Improvements in Standardization Activities Nationwide."
2. The Federal Law "On Assurance of Measurement Uniformity."
3. The Russian Federation Government Decree "Regulations Concerning National Standard Reference Data Service on Physical Constants and Substances and Material's Properties."
4. The Rosstandart Administrative Order "Regulations Concerning Rosstandart's Scientific Metrology Center "Standard Reference Data" (NSRDS Center)."
5. GOST R 8.614–2005. GSI (State System for ensuring the uniformity of measurement). National Standard Reference Data Service. General Rules.
6. GOST 8.566–2011. GSI. Intergovernmental Data System on Physical Constants, Substances, and Material's Properties. General Rules.
7. The National Program "Development of Industry and its Competitive Growth" the RF Government Decree. Sub-Program 8. "Development of Technical Regulating System, Standardization and Assurance of Measurement Uniformity."