

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

90 ЛЕТ
ЖУРНАЛУ

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2022. № 11

Том 88

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается подписка на 2023 год!

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

Цены журнала на 2023 год при подписке через редакцию

Наименование версии	Цена за 1 экземпляр на первое полугодие	Цена подписки на первое полугодие	Цена подписки на 2023 год
Бумажная версия журнала	13 000	78 000	156 000
Электронная версия журнала (pdf)	12 000	72 000	144 000

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

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

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

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

Сайт журнала: <http://www.zldm.ru>

E-mail: zavlabor@imet.ac.ru

Тел. (499) 135-96-56; (903) 731-31-07

№ 11 2022
Том 88

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
«Заводская лаборатория.
Диагностика материалов».
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

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

Учредитель
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2022
Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся только с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 25.11.2022
Формат 60 × 88 1/8.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Бейлинсон Р. М., Явишева А. А., Лопатко Н. Ю., Медянцева Э. П. Амперометрические биосенсоры для определения тетрациклина 5
- Дейнека В. И., Олейник Е. Ю., Дейнека Л. А. Одновременное определе-
ние монокофеилхиновых кислот и кофеина методом обращенно-фазовой
высокоэффективной жидкостной хроматографии с элюентами на основе
пропанола-2 и этилацетата 14
- Куминова Я. В., Филичкина В. А., Филиппов М. Н., Козлов А. С. Рент-
генофлуоресцентное определение титана, циркония и хрома в титан-цирко-
ниевых песках Бешпагирского месторождения 22

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Амельчугов С. П., Мохирев А. П., Тарасов И. В., Храмов И. В. Иссле-
дование звукового импеданса деревянной панели 27
- Епишин А. И., Алымов М. И. Определение объемной доли микропорис-
тости в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов 32
- Кудряшов М. В., Сомов Н. В. Исследование неоднородного поглощения
рентгеновского излучения кристаллическим образцом сферической формы 41

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Федоров А. А., Разумовский И. А., Матвиенко Ю. Г. Локальное инден-
тирование как способ уменьшения скорости роста усталостной трещины 46
- Каблов Е. Н., Антипов В. В., Яковлев Н. О., Куликов В. В., Автае-
ва Я. В., Автаев В. В., Медведев П. Н. Влияние температуры и анизотро-
пии листов из сплава системы Al – Cu – Mg – Li на механические свойства в
области малых пластических деформаций 55
- Гольцев В. Ю., Григорьев Е. Г., Осинцев А. В., Плотников А. С., Се-
дегов А. С. Анализ методов изгиба малоразмерных дисков на кольцевой
опоре 66

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Рутковский А. Л., Салихов З. Г., Багаева М. Э., Бутов Х. А. Моделиро-
вание динамики процесса кальцинации глинозема во вращающихся печах
барабанного типа 73

ИНФОРМАЦИЯ

- Новая книга: Матвиенко Ю. Г. Двухпараметрическая механика
разрушения 80

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

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

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

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

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

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

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

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

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

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

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

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

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

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселона, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
чл.-корр. РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

ПЛОВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-
БЕШКО, проф. докт. хим. наук Е. Г. ВИНОКУРОВ, акад. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН
А. Г. ДЕДОВ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, докт. хим.
наук 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, докт. хим. наук С. Н. ЯШКИН

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Г. КОСТИШИН (председатель подсекции), чл.-корр.
РАН М. И. АЛЫМОВ, докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт.
физ.-мат. наук С. Г. БУТА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН,
канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБ-
РЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

№ 11 2022
VOL. 88

Published since 1932

Publisher Address:

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

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

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

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2022

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

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

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

Signed in print 25.11.2022
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Beilinson R. M., Yavisheva A. A., Lopatko N. Yu., Medyantseva E. P.** Amperometric biosensors for the determination of tetracycline 5
- Deineka V. I., Oleinits E. Yu., Deineka L. A.** Simultaneous determination of monocaffeoylquinic acids and caffeine by reverse-phase high-performance liquid chromatography with eluents based on propanol-2 and ethyl acetate (rejection of acetonitrile) 14
- Kuminova Ya. V., Filichkina V. A., Filippov M. N., Kozlov A. S.** X-ray fluorescent determination of titanium, zirconium, and chromium in titanium-zirconium sands of the Beshpagirskoe deposit 22

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Amelchugov S. P., Mokhirev A. P., Tarasov I. V., Khramov I. V.** Study of the sound impedance of a wooden panel 27
- Epishin A. I., Alymov M. I.** Determination of the volume fraction of the microporosity in nickel-based superalloy single crystals 32
- Kudryashov M. V., Somov N. V.** Study of the inhomogeneous absorption of x-ray radiation by a spherical crystal sample 41

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Fedorov A. A., Razumovskii I. A., Matvienko Yu. G.** Local indentation as method of reducing fatigue crack growth rate 46
- Kablov E. N., Antipov V. V., Yakovlev N. O., Kulikov V. V., Avtaeva Ya. V., Avtaev V. V., Medvedev P. N.** Effect of the temperature and anisotropy of sheets from Al – Cu – Mg – Li system on the mechanical properties in the range of small plastic strains 55
- Goltsev V. Yu., Grigoryev E. G., Osintsev A. V., Plotnikov A. S., Sedgov A. S.** Analysis of the methods for bending small-sized disks on a ring support 66

MATHEMATICAL METHODS OF INVESTIGATION

- Rutkovsky A. L., Salikhov Z. G., Bagaeva M. E., Butov K. A.** Simulation of the process dynamics of alumina calcination in rotating drum furnaces . . . 73

INFORMATION

- New book: **Matvienko Yu. G.** Two-parameter fracture mechanics 80

Editorial Board:

Editor-in-chief

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

ALYMOV Mikhail I.,

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

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yuriy A.,

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

ISAEV Lev K.,

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

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

MATVIENKO Yuriy G.,

Prof., Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MOROZOV Evgeny M.,

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

Academician of RAS, V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Moscow, Russia; e-mail: novikov@ipu.ru

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in-Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

Corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@gic.ras.ru

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **E. G. Vinokurov**; Academician of RAS **K. V. Grigorovich**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**, Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Doctor of Chemical Sciences **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**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

**Chairman, Professor, Doctor
of Technical Sciences Yu. G. MATVIENKO**

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Doctor of Technical Sciences **I. E. Kalashnikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Corresponding Member of RAS **O. A. Plekhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-5-13>АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА© Регина Марковна Бейлинсон*, Алсу Айдаровна Явишева,
Надежда Юрьевна Лопатко, Эльвина Павловна Медянцева

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18;

*e-mail: rvarlamo@mail.ru

*Статья поступила 15 августа 2022 г. Поступила после доработки 10 сентября 2022 г.
Принята к публикации 28 сентября 2022 г.*

Для экспрессного и точного определения тетрациклина разработаны амперометрические биосенсоры на основе иммобилизованного фермента тирозиназы и планарных графитовых электродов, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в хитозане, восстановленным оксидом графена (ВГО), наночастицами золота (НЧ Au) в хитозане и нанокompозитами на их основе. Установлено, что тетрациклин является ингибитором тирозиназы, что позволяет определять его с использованием тирозиназного биосенсора в диапазоне концентраций от 1 нмоль/л до 1 мкмоль/л. По результатам кинетических исследований реакции ферментативного превращения фенола установлено, что в присутствии тетрациклина на тирозиназном биосенсоре наблюдается бесконкурентное ингибирование. Комбинация углеродных наноматериалов с наночастицами металлов может образовывать нанокompозит с синергетическим эффектом. Применение углеродных наноматериалов и наночастиц металлов в качестве модификаторов поверхности электродов позволило улучшить аналитические характеристики разрабатываемых сенсоров: расширить диапазон определяемых концентраций и уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний ($c_n = 50$ пмоль/л для биосенсора с МУНТ/НЧ Au и 0,7 нмоль/л для биосенсора с ВГО/НЧ Au). Относительное стандартное отклонение полученных с использованием биосенсоров результатов не превышало 0,08. Апробированы методики определения тетрациклина с помощью предлагаемых биосенсоров в молоке и косметическом средстве. Присутствующие в данных образцах структурно не родственные тетрациклину соединения не оказывают мешающего влияния на его определение.

Ключевые слова: определение антибиотиков; тирозиназный биосенсор; тетрациклин; углеродные нанотрубки; оксид графена; наночастицы золота; молоко.

AMPEROMETRIC BIOSENSORS FOR THE DETERMINATION OF TETRACYCLINE

© Regina M. Beilinson*, Alsu A. Yavisheva,
Nadezhda Yu. Lopatko, Elvina P. Medyantseva

Kazan (Privolzhsky) Federal University, 18, Kremlevskaya ul., Kazan, 420008, Russia; *e-mail: rvarlamo@mail.ru

Received August 15, 2022. Revised September 10, 2022. Accepted September 28, 2022.

Amperometric biosensors based on planar graphite electrodes modified by multi-walled carbon nanotubes (CNTs) in chitosan, reduced graphene oxide (RGO), gold nanoparticles (Au NPs) in chitosan, nanocomposites based on them, and immobilized tyrosine enzyme for the determination of tetracycline have been developed. It is shown that tetracycline is a tyrosinase inhibitor, which provides the determination of tetracycline using a tyrosinase biosensor in the concentration range from 1 nM to 1 μ M with LOD 0.5 nM. According to the results of kinetic studies of the reaction of the enzymatic conversion of phenol, it is found that in the presence of tetracycline, uncompetitive inhibition is observed on the tyrosinase biosensor. Electrodes modified with nanomaterials can be used as primary transducers of biosensors for fast and accurate determination of the tetracycline concentration. Combination of carbon nanomaterials with metal nanoparticles can form a nanocomposite with a synergistic effect. The use of carbon nanomaterials and metal nanoparticles as modifiers of the electrode surface made it possible to improve the analytical characteristics of the developed sensors: the range of determined concentrations in case of a biosensor modified with CNT/Au NPs and RGO/Au NPs was 1 nM – 1 μ M and 0.1 nM – 1 μ M, respectively. The correlation

coefficient was 0.9925, and the lower limit of the determined concentrations was 50 pM (biosensor with CNT/Au NPs) and 0.7 nM (biosensor with RGO/Au NPs), respectively. The relative standard deviation of the results obtained using biosensors did not exceed 0.078. Methods for the determination of tetracycline using the proposed biosensors in milk and cosmetics have been tested. The compounds present in these samples, structurally unrelated to tetracycline, do not interfere with the determination.

Keywords: antibiotics; determination; tyrosinase; biosensor; tetracycline; carbon nanotubes; graphene oxide; gold nanoparticles; milk.

Введение

Антибиотики — лекарственные препараты, обладающие способностью избирательно подавлять жизнеспособность микроорганизмов. Они подразделяются на группы в зависимости от химического строения. Представители одной группы различаются лишь заместителями.

Одними из широко используемых антибиотиков являются тетрациклины. Данная группа характеризуется общностью химической структуры (четырёхчленное нафтаценовое ядро), сходным механизмом и широким спектром антибактериального действия. Наиболее широкое распространение в медицинской практике получил тетрациклин ([4S-(4a,4a,5a,6β,12a)]-4-(диметиламино)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-октагидро-3,6,10,12,12a-пентагидрокси-6-метил-1,11-диоксо-2-нафтацен-карбоксамид) (рис. 1) — антибиотик, применяющийся в виде таблеток, глазной и кожной мази, инъекций.

Тетрациклин является препаратом бактериостатического действия. Он ингибирует синтез белка в клетках бактерий, нарушает проницаемость микробной клетки. Препарат высокоактивен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий [1].

Данное соединение относится к тетрациклинам природного (биосинтетического) происхождения. Препарат имеет большой спектр побочных эффектов, в частности, гепатотоксичность, вызывает дисбактериоз, тошноту, фотосенсибилизацию, нарушение формирования костной и зубной ткани, изменение цвета зубной эмали у детей, повышение внутричерепного давления и др. Появление резистентности организма к одно-

му представителю данной группы вызывает устойчивость ко всей группе тетрациклиновых антибиотиков [2]. Поэтому его нахождение в воде и продуктах питания может оказывать негативное влияние на организм человека. В настоящее время данный препарат применяют в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота, а также при производстве мяса, овощей, молока для увеличения их срока хранения.

В настоящее время для определения тетрациклина широко используют оптические [3, 4], хроматографические [5, 6], электрохимические [7–9] биосенсорные устройства [10], отличающиеся высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью.

Использование амперометрических биосенсоров, модифицированных наноматериалами различной природы, является одним из современных подходов к определению лекарственных соединений. Биосенсоры на основе растительных и животных тканей ввиду доступности и дешевизны биологического материала могут быть предпочтительнее более дорогих методов, обеспечивая высокую чувствительность и, в отдельных случаях, селективность определения. Многообразие способов модификации поверхности первичных преобразователей для придания им определенных свойств обеспечит возможность улучшения характеристик новых амперометрических биосенсоров. Наноматериалы, например, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и восстановленный оксид графена (ВГО) вследствие своих исключительных электронных свойств являются весьма перспективными материалами при разработке биосенсорных устройств [11]. Актуальным подходом к улучшению свойств поверхности электродов является использование нанокомпозитов на основе углеродных наноматериалов и наночастиц металлов, в частности, наночастиц золота (НЧ Au). Это обусловлено их высокой электропроводностью, химической стойкостью и простотой получения стабильных золей золота [12].

Цель данной работы — разработка амперометрических биосенсоров на основе графитовых электродов, модифицированных МУНТ, ВГО, НЧ Au, и иммобилизованного фермента тирозиназы для определения тетрациклина, оценка их аналитических возможностей для контроля со-

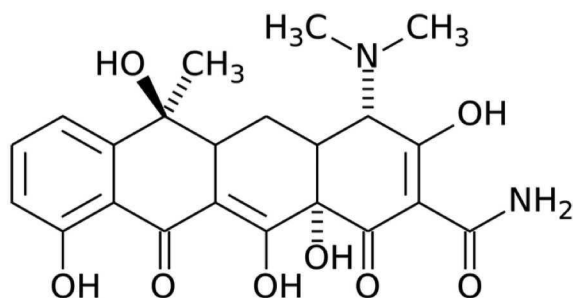


Рис. 1. Структурная формула тетрациклина

Fig. 1. Structural formula of tetracycline

держания тетрациклина в пищевых (в частности, молочных) продуктах и косметических средствах.

Экспериментальная часть

Реактивы и аппаратура. В основе разрабатываемых биосенсоров использовали систему, состоящую из рабочего и вспомогательного графитовых электродов и хлоридсеребряного электрода сравнения, полученную на полимерной подложке методом печатных технологий (кафедра аналитической химии КФУ).

Материалом поверхности рабочего электрода, на которой иммобилизуются модификатор и фермент, являются графитовые чернила (Gwent Electronic Materials, США). Вспомогательный электрод также изготовлен из графитовых чернил.

Объем рабочей ячейки составил 2000 мкл. Для электрохимического детектирования использовали потенциостат/гальваностат 204 N (Autolab, Нидерланды).

Электрохимическую стабилизацию и очистку поверхности электрода проводили путем циклического изменения потенциала в диапазоне от 0 до 1000 мВ, для этого регистрировали 5–7 циклических вольтамперограмм в 0,15 М растворе KCl при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

Фенол квалификации хч использовали в качестве субстрата. Его растворы готовили по точной навеске. В качестве растворителя был использован фосфатный буферный раствор с pH $7,1 \pm 0,05$. Срок хранения указанного раствора не превышал трех часов.

Для приготовления дисперсии МУНТ (внешний диаметр — 10–15 нм, внутренний диаметр — 2–6 нм, длина — 0,1–10 мкм, Sigma-Aldrich, США) диспергирование осуществляли в ультразвуковой (УЗ) ванне S30H (Elmasonic, Германия) с частотой 37 кГц.

Использовали 1 %-ный раствор глутарового альдегида (ГА) (ICN, США) и бычий сывороточный альбумин (БСА) (Reanal, Венгрия). Для получения НЧ Au использовали цитрат натрия хч, хитозан хч, HCl хч, $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ хч, SnCl_2 ч, полиэтиленгликоль (PEG-3000) (Sigma).

Препарат тетрациклина хроматографически чистый (Sigma-Aldrich, США) использовали для приготовления рабочих растворов посредством их растворения в 0,1 М серной кислоте. Значения pH водных растворов определяли с помощью pH-метра pH-150 со стеклянным электродом, градуированным по стандартным буферным растворам.

Подготовка углеродных нанотрубок для модификации электродов. Перед модификацией поверхности электродов смешивали МУНТ с раствором 0,5 %-ного (по массе) хитозана в 0,05 М

уксусной кислоте. Для достижения однородности смесь диспергировали в УЗ-ванне при комнатной температуре. Концентрация дисперсии МУНТ составила 1 мг/мл. Для поддержания однородности используемых для модификации растворов МУНТ периодически обрабатывали их ультразвуком.

Подготовка оксида графена для модификации поверхности электродов. Исходный ВГО представлял собой водный раствор с концентрацией 2 мг/мл (Sigma-Aldrich). Для лучшего закрепления ВГО на поверхности электрода добавляли 0,75 %-ный раствор хитозана в 2 %-ной уксусной кислоте. Полученный раствор подвергали ультразвуковой обработке при температуре 35 °С для получения дисперсии с концентрацией 1,5 мг/мл. При повышении температуры выше заданной охлаждали воду в УЗ-ванне до нужной температуры. Однородность используемого для модификации поверхности электрода раствора ВГО поддерживали периодической обработкой УЗ.

Получение тирозиназы из гомогената грибов. 10 г мелконарезанного и предварительно замороженного растительного материала (грибов шампиньонов — *Agaricus bisporus*) доводили до пастообразной текстуры в вымороженной ступке. После этого к гомогенату добавляли 10 мл фосфатного буферного раствора с pH $7,00 \pm 0,05$ и перемешивали с использованием магнитной мешалки. Отделяли жидкую фракцию фильтрованием через двойной марлевый слой. Фильтрат является прямым источником тирозиназы.

Для определения каталитической активности тирозиназы использовали смесь, содержащую фосфатный буферный раствор (pH = $7,00 \pm 0,05$), 1 мМ раствор фенола и аликвоту гомогената тирозиназы [13, 14]. Оптическую плотность измеряли на длине волны 280 нм в течение примерно 20 мин. Активность фермента определяли как увеличение оптической плотности ($\lambda = 280$ нм) за определенное время при данных условиях.

По спектрофотометрическим данным каталитическая активность тирозиназы из грибов составляла 2751 ± 133 нкат/мл.

Получение биочувствительной части амперометрического тирозиназного биосенсора на основе печатного графитового электрода. Биочувствительной частью биосенсоров служила иммобилизованная на поверхности рабочего электрода тирозиназа, полученная из грибов. Для нанесения на поверхность электрода готовили смесь, состоящую из раствора фермента, дистиллированной воды, фосфатного буферного раствора, раствора БСА и 1 %-ного раствора ГА, который добавляли в самом конце, интенсивно перемешивая смесь. На электроды наносили по 1 мкл этой смеси. Полученные биосенсоры поме-

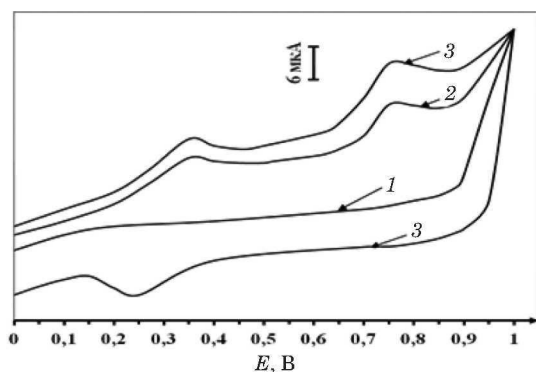


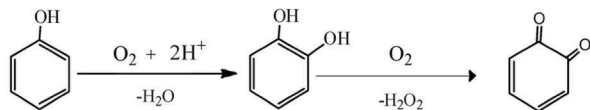
Рис. 2. Циклические вольтамперограммы превращения субстрата тирозиназы фенола ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на печатном графитовом электроде: в отсутствие (кривая 3) и в присутствии (кривая 2) тетрациклина ($1 \cdot 10^{-8}$ моль/л), фоновый электролит — фосфатный буферный раствор с $\text{pH } 7,00 \pm 0,05$ (кривая 1)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the conversion of phenol tyrosinase substrate (1×10^{-3} M): in the absence (curve 3) and in the presence (curve 2) of tetracycline (1×10^{-8} M), the supporting electrolyte is a phosphate buffer solution with $\text{pH } 7.00 \pm 0.05$ (curve 1) on a printed graphite electrode

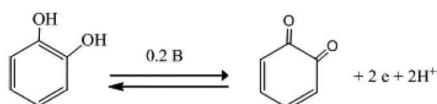
щали на ночь в закрытую чашку Петри при $t = +4^\circ\text{C}$. Через 12 ч биосенсоры промывали водой и высушивали. В дальнейшем их хранили в холодильнике при $t = 4^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Из литературных данных известно, что при действии фермента тирозиназы фенол подвергается биокаталитическому окислению, в ходе которого образуется хинон:

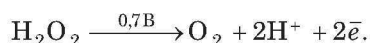


(ферментативная реакция [15]),



(электрохимическая реакция).

В области потенциалов 0,65 – 0,70 В на тирозиназном биосенсоре наблюдается дополнительный пик, который относится к окислению пероксида водорода. В соответствии с литературными данными [16] электрохимическое окисление пероксида водорода протекает по схеме:



Пик при потенциале 0,20 В, вероятно, соответствует электрохимическому окислению фенола до хинона (рис. 2).

Каталитическая активность фермента была максимальной при использовании в качестве среды фосфатного буферного раствора с $\text{pH } 7,00 \pm 0,05$ [17]. Используемая концентрация фенола — субстрата тирозиназы — составляет 1 ммоль/л.

Действие тетрациклина на каталитическую активность иммобилизованной тирозиназы. Изучение влияния тетрациклина на тирозиназу в составе амперометрического биосенсора показало, что в присутствии тетрациклина наблюдается линейное уменьшение аналитического сигнала разработанного биосенсора в диапазоне концентраций 1 ммоль/л – 10 мкмоль/л. Таким образом, можно сделать вывод о том, что тетрациклин является ингибитором ферментативного превращения фенола, что обнаружено впервые (см. рис. 2, кривая 2).

Максимальная степень ингибирования для тетрациклина в изученной области концентраций при действии на фермент-субстратную систему тирозиназа – фенол составляет $85 \pm 1\%$.

Наноструктурированные материалы в составе разрабатываемых биосенсоров. Для нанесения модификаторов на поверхность используемых печатных электродов применяли метод капельного испарения, используя дисперсии ВГО и МУНТ в хитозане или НЧ Au в хитозане.

Углеродные наноматериалы (МУНТ и ВГО) благодаря своим уникальным электронным, электрофизическим, тепловым, оптическим и механическим свойствам оказались весьма перспективными для использования в качестве основы миниатюрных биосенсорных устройств [18, 19]. Наличие большого количества кислородсодержащих функциональных групп обеспечивает возможность сшивания и/или закрепления фермента на поверхности ВГО, что в сочетании с большой площадью поверхности делает ВГО идеальной платформой для ковалентной иммобилизации белка. Композиты на основе ВГО могут быть использованы в качестве материала электрода для улучшения электрохимических свойств сенсоров и биосенсоров [20]. ВГО может осаждаться на любую подложку, преобразуя ее свойства.

Далее на уже модифицированной поверхности рабочего электрода иммобилизовали раствор тирозиназы. Использование модификаторов позволяет увеличить площадь и шероховатость рабочей поверхности электродов, что, в первую очередь, отражается на количестве иммобилизованного фермента и приводит к улучшению аналитических характеристик сенсора.

Тирозиназный биосенсор, модифицированный МУНТ, ВГО, для определения тетрациклина. Изучение действия тетрациклина на тирозиназу, иммобилизованную на модифицированные МУНТ и ВГО в хитозане электроды, показало, что тетрациклин по-прежнему оказывает обрат-

мое ингибирующее действие на тирозиназу. При этом наблюдается лишь незначительное изменение значений потенциала окисления, в частности, смещение потенциала от 0,70 до 0,73 В.

Биосенсоры, модифицированные МУНТ в хитозане, позволяют расширить диапазон определяемых концентраций тетрациклина, улучшить коэффициент корреляции (табл. 1). Максимальная степень ингибирования тетрациклина при действии на фермент-субстратную систему тирозиназа — фенол в этих условиях составила около 90 % в изученной области концентраций.

Наночастицы золота как модификаторы поверхности печатных электродов. Одним из методов модификации электродной поверхности является использование нанокомпозитов на основе различных углеродных наноматериалов и наночастиц металлов. Для улучшения аналитических свойств биосенсоров были использованы нанокомпозиты на основе МУНТ, ВГО и НЧ Au (МУНТ/НЧ Au, ВГО/НЧ Au).

Для синтеза НЧ Au использовали восстановление золотохлороводородной кислоты хлоридом олова (II) [21]. Чтобы получить дисперсии наночастиц, применяли растворы SnCl₂, полиэтиленгликоля и HAuCl₄ в определенном соотношении. Стабилизатором выступал хитозан [22].

Подтверждением присутствия в растворах НЧ Au определенного размера служат соответствующие спектры поглощения (рис. 3) [23].

Влияние модификации поверхности электродов нанокомпозитами МУНТ/НЧ Au, ВГО/НЧ Au на аналитические возможности тирозиназного биосенсора. Исследование влияния тетрациклина на модифицированный МУНТ, ВГО и НЧ Au тирозиназный биосенсор показало, что тетрациклин оказывает ингибирующее действие на тирозиназу в области концентраций 0,1 нмоль/л – 1 мкмоль/л в случае МУНТ/НЧ Au и 1 нмоль/л – 1 мкмоль/л в случае

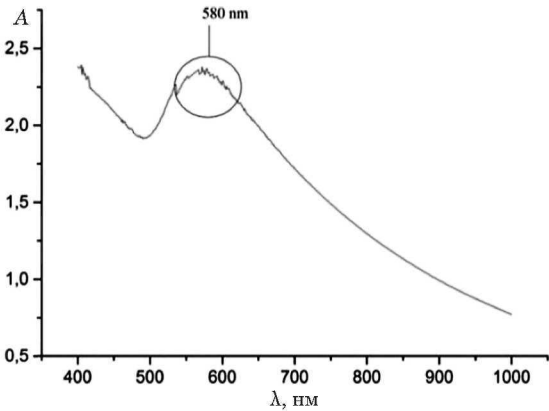


Рис. 3. Спектр поглощения НЧ Au в растворе хитозана
Fig. 3. Absorption spectrum of Au NPs in chitosan solution

ВГО/НЧ Au (табл. 2). Из полученных результатов следует, что использование нанокомпозитных модификаторов позволило почти на порядок величины уменьшить c_n и улучшить коэффициент корреляции.

Правильность определения тетрациклина в указанных диапазонах концентраций с помощью тирозиназных биосенсоров оценена способом «введено – найдено» (табл. 3).

Следует отметить, что модификация поверхности электродов композитами МУНТ/НЧ Au и ВГО/НЧ Au позволила улучшить аналитические характеристики разрабатываемых биосенсоров, в частности, расширить диапазон определяемых концентраций и снизить c_n по сравнению с немодифицированным аналогом.

Анализируя результаты определения тетрациклина биосенсорами, модифицированными углеродными наноматериалами и композитами на их основе, можно сделать вывод о том, что основной вклад в улучшение аналитических характеристик разрабатываемых биосенсоров вно-

Таблица 1. Аналитические возможности определения тетрациклина тирозиназными биосенсорами, модифицированными МУНТ и ВГО ($n = 5$; $P = 0,95$)

Table 1. Analytical capabilities of tetracycline determination by tyrosinase biosensors modified by CNTs and RGO ($n = 5$; $P = 0.95$)

Область рабочих концентраций, моль/л	Уравнение градуировочной зависимости, $I^* = (A \pm \delta) + (B \pm \delta)(-\lg C)$			c_n , моль/л	Максимальная степень ингибирования, %
	$(A \pm \delta)$	$(B \pm \delta)$	r		
Тирозиназный биосенсор					
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-9}$	120 ± 8	$-4,2 \pm 0,5$	0,9823	$5 \cdot 10^{-10}$	85 ± 1
Тирозиназный биосенсор, модифицированный ВГО					
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-9}$	60 ± 7	$-15,6 \pm 0,7$	0,9901	$5 \cdot 10^{-10}$	$86,0 \pm 0,8$
Тирозиназный биосенсор, модифицированный МУНТ					
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-10}$	101 ± 7	$-15,9 \pm 0,7$	0,9882	$7 \cdot 10^{-11}$	$88,0 \pm 0,9$

* $I = I_p/I_o \cdot 100$, ($I_p = I_o - I_s$), где I_s — ток в присутствии ингибитора, I_o — ток в его отсутствие.

* $I = I_p/I_o \cdot 100$, ($I_p = I_o - I_s$), где I_s — ток в присутствии ингибитора, I_o — ток в его отсутствие.

Таблица 2. Аналитические возможности определения тетрациклина тирозиназными биосенсорами, модифицированными МУНТ/НЧ Au и ВГО/НЧ Au ($n = 5$; $P = 0,95$)**Table 2.** Analytical capabilities of tetracycline determination by tyrosinase biosensors modified by CNT/Au NPs and RGO/Au NPs ($n = 5$; $P = 0.95$)

Область рабочих концентраций, моль/л	Уравнение градуировочной зависимости, $I = (A \pm \delta) + (B \pm \delta)(-\lg C)$			c_H , моль/л	Максимальная степень ингибирования, %
	$(A \pm \delta)$	$(B \pm \delta)$	r		
Тирозиназный биосенсор, модифицированный ВГО/НЧ Au					
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-9}$	63 ± 6	$-20,6 \pm 0,8$	0,9925	$7 \cdot 10^{-10}$	90 ± 1
Тирозиназный биосенсор, модифицированный УНТ/НЧ Au					
$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-10}$	131 ± 8	$-21,6 \pm 0,7$	0,9926	$5 \cdot 10^{-11}$	92 ± 1

сят МУНТ и ВГО. Однако в отдельных случаях, например, для более чувствительного определения, можно использовать и биосенсоры, модифицированные соответствующими нанокompозитами.

Кинетические параметры реакции ферментативного превращения фенола в присутствии тетрациклина. Значения характеристических кинетических параметров (константы Михаэлиса, максимальной скорости ферментативной реакции и типа ингибирования) ферментативной реакции в присутствии определяемого эффектора могут быть использованы для подбора условий, обеспечивающих получение максимального аналитического сигнала при определении микроколичеств аналита (табл. 4).

Для определения кинетических параметров реакции, таких как кажущаяся константа Миха-

элиса K_m , максимальная скорость V_{max} и константа ингибирования K_I , использовали интегральный анализ полной кинетической кривой действия иммобилизованной тирозиназы на фенол в отсутствие и в присутствии тетрациклина [24]. Для определения скоростей реакции использовали начальный участок этой кривой. Как показывают полученные результаты кинетических исследований, при использовании модифицированных МУНТ и НЧ Au биосенсоров в присутствии тетрациклина при концентрации субстрата 1 ммоль/л наблюдается двухпараметрически рассогласованное ингибирование (бесконкурентное ингибирование). При одинаковом воздействии, ведущем к снижению сродства субстрата и фермента, эффектор в присутствии 1 ммоль/л фенола уменьшает скорость его ферментативного превращения.

Таблица 3. Результаты определения тетрациклина с использованием тирозиназных биосенсоров ($n = 5$; $P = 0,95$)**Table 3.** The results of tetracycline determination using tyrosinase biosensors ($n = 5$; $P = 0.95$)

Введено, моль/л	Найдено, моль/л	S_r	Степень открытия, %
Тирозиназный биосенсор			
$5 \cdot 10^{-8}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$	0,078	94 – 110
$3 \cdot 10^{-9}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	0,071	93 – 107
Тирозиназный биосенсор — МУНТ в хитозане			
$5 \cdot 10^{-9}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	0,062	94 – 106
$7 \cdot 10^{-10}$	$(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$	0,060	93 – 107
Тирозиназный биосенсор — МУНТ и НЧ Au в хитозане			
$8 \cdot 10^{-8}$	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$	0,053	95 – 105
$3 \cdot 10^{-10}$	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	0,069	93 – 107
Тирозиназный биосенсор — ВГО в хитозане			
$7 \cdot 10^{-8}$	$(6,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$	0,075	93 – 107
$3 \cdot 10^{-9}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	0,077	92 – 108
Тирозиназный биосенсор — ВГО в хитозане и НЧ Au в хитозане			
$7 \cdot 10^{-7}$	$(6,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	0,076	92 – 109
$5 \cdot 10^{-8}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	0,042	96 – 104

Определение тетрациклина в молоке.

Тетрациклин, являясь антибиотиком широкого спектра действия, используется в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота и, следовательно, может содержаться в молоке и молочных продуктах. Содержание данного препарата согласно нормам Европейского Союза регламентировано. Для молока ПДК тетрациклина составляет 100 мкг/л ($4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

Пробоподготовка образца молока (1,5 % жирности) для анализа заключалась в разбавлении в 50 раз фосфатным буферным раствором. Этого разбавления было достаточно для устранения влияния матричных компонентов. В то же время аналитические характеристики предлагаемых биосенсоров позволяют успешно работать в нужных диапазонах концентраций.

Установлено, что линейная зависимость между концентрацией тетрациклина и величиной аналитического сигнала на фоне молока в случае амперометрического тирозиназного биосенсора, модифицированного МУНТ/НЧ Au, наблюдается в той же области концентраций, что и на фоне буферного раствора. Следовательно, можно использовать любой из полученных ранее градуировочных графиков (см. табл. 4) для определения оста-

точных количеств лекарственных препаратов в образцах молока.

Результаты определения тетрациклина в образцах молочных продуктов представлены в табл. 5.

При анализе образцов молока другие лекарственные препараты, также используемые в ветеринарии, но имеющие структурно не родственное строение, в частности, колхицин, левомецетин, не оказывают мешающего влияния при определении тетрациклина разработанными биосенсорами.

Определение тетрациклина в салициловом лосьоне. По результатам анализа широко используемых лосьонов от прыщей в их составе часто оказывается тетрациклин, который добавляют в эту продукцию (не заявляя об этом на этикетке), так как этот антибиотик может помочь справиться с кожными заболеваниями, но может и усугубить их. В нашей стране использование антибиотиков в декоративной косметике незаконно. В связи с этим представляло интерес оценить возможность использования разработанного биосенсора для оценки наличия или отсутствия тетрациклина на примере салицилового лосьона от

прыщей «Пропеллер» — недорогого косметического средства, которое можно найти во многих магазинах.

Методика определения тетрациклина в салициловом лосьоне. В ячейку на 2000 мкл вносили 100 мкл раствора образца исследуемого лосьона, полученного предварительным разбавлением в 25 раз, 0,1 М раствор фенола, фосфатный буферный раствор (рН 7,00) и тирозиназный биосенсор, модифицированный ВГО/НЧ Au. Растворы инкубировали в течение 10 мин, затем измеряли значение тока.

В исследуемом лосьоне тетрациклин обнаружен не был ($c_{\text{тетрациклина}} < c_n$).

Заключение

Таким образом, предложены немодифицированный и модифицированные различными наноматериалами биосенсоры на основе иммобилизованного фермента тирозиназы; определены их основные аналитические характеристики, найдены оптимальные условия подготовки сенсоров для проведения измерений в водных и биологических средах. Следует отметить, что примеры биосенсоров для определения тетрациклина в ли-

Таблица 4. Кинетические параметры реакции тирозиназного превращения фенола в присутствии тетрациклина ($C_{\text{фенола}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН = 7,00, $n = 3$)

Table 4. Kinetic parameters of the reaction of tyrosinase conversion of phenol in the presence of tetracycline ($C_{\text{phenol}} = 1 \times 10^{-3}$ M, рН = 7.00, $n = 3$)

Концентрация тетрациклина, $C_{\text{тетрациклина}}$, моль/л	Константа Михаэлиса $K_m \cdot 10^5$, моль/л	Максимальная скорость $V_{\text{max}} \cdot 10^{-7}$, моль/(л · с)	Соотношение параметров K_m и V_{max}	Тип ингибирования	Константа ингибирования K_I , моль ⁻¹
Тирозиназный биосенсор — МУНТ/НЧ Au					
0	$3,2 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,2$	$K'_m < K_m$	Двухпараметрически рассогласованное ингибирование (бесконкурентное ингибирование)	$(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$
$1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	$V'_{\text{max}} < V_{\text{max}}$		

Примечание. K_m — кажущаяся константа Михаэлиса в отсутствие, а K'_m — в присутствии ингибитора тирозиназы; V_{max} — максимальная скорость реакции в отсутствие, а V'_{max} в присутствии ингибитора тирозиназы.

Таблица 5. Результаты определения тетрациклина в образцах молока различными методами и с использованием тирозиназного биосенсора, модифицированного МУНТ/НЧ Au ($n = 5$; $P = 0,95$)

Table 5. Determination of tetracycline in milk samples using various methods and a tyrosinase biosensor (modifier — CNT/Au NP) ($n = 5$; $P = 0.95$) (MAC of tetracycline in milk is 4.43×10^{-7} M)

Метод	Результат определения тетрациклина в молоке	Ссылка
Магнитная твердофазная экстракция в сочетании с ВЭЖХ	Обнаружен в одном образце молока в концентрации $75,8 \pm 3,8$ нг/мл	[25]
Магнитная твердофазная экстракция в сочетании с ВЭЖХ	Не обнаружено*	[26]
Хемилюминесцентный иммуноферментный анализ	Обнаружен в трех образцах молока в концентрациях 15 нг/мл, 18 нг/мл, 46 нг/мл	[27]
Тирозиназный биосенсор (модификатор — МУНТ/НЧ Au)	Не обнаружено*	Результаты настоящего исследования

* Концентрация меньше c_n .

температуре отсутствуют. В качестве модификаторов использованы многостенные углеродные нанотрубки в хитозане, восстановленный оксид графена, а также наночастицы золота в хитозане. Показано, что модификация поверхности электродов данными нанокомпозитами позволяет расширить диапазон определяемых концентраций и уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний тетрациклина.

Преимуществом планарных сенсоров является возможность их использования для проведения измерений в микрообъемах проб, что важно в анализе биосред. Показана возможность применения тирозиназных биосенсоров для определения тетрациклина в молоке и салициловом лосьоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большая медицинская энциклопедия. Т. 25. Фармакологический справочник / Под ред. Б. В. Петровского. 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1985.
<https://bmz.oprg/index.php/ТЕТРАЦИКЛИНЫ> (дата обращения 10 августа 2022 г.)
2. Есипов С. Е. Тетрациклины / Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. / Под ред. Н. С. Зефирова. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С. 559.
3. Pei Yang, Ziqi Zhu, Minzhi Chen, et al. Microwave-assisted synthesis of xylan-derived carbon quantum dots for tetracycline sensing / Opt. Mater. 2018. Vol. 85. P. 329 – 336. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.06.034
4. Anand S. K., Sivasankaran U., Jose A. R., Kumar K. G. Interaction of tetracycline with L-cysteine functionalized CdS quantum dots — Fundamentals and sensing application / Spectrochim. Acta. A. 2019. Vol. 213. P. 410 – 415. DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.068
5. Grande-Martinez A., Moreno-Gonzalez D., Arrebola-Liebanas F. J., et al. Optimization of a modified QuEChERS method for the determination of tetracyclines in fish muscle by UHPLC – MS/MS / J. Pharm. Biomed. Anal. 2018. Vol. 155. P. 27 – 32. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.03.029
6. Gissawong N., Boonchiangma S., Mukdasai S., Srijarnai S. Vesicular supramolecular solvent-based microextraction followed by high performance liquid chromatographic analysis of tetracyclines / Talanta. 2019. Vol. 200. P. 203 – 211. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.03.049
7. Hua Guo, Ya Su, Yanling Shen, et al. In situ decoration of Au nanoparticles on carbon nitride using a single-source precursor and its application for the detection of tetracycline / J. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 536. P. 646 – 654. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.104
8. Huimin Zhao, Hongtao Wang, Xie Quana, Feng Tan. Amperometric Sensor for Tetracycline Determination Based on Molecularly Imprinted Technique / Procedia Environ. Sci. 2013. Vol. 18. P. 249 – 257. DOI: 10.1016/j.proenv.2013.04.032
9. Кулапина Е. Г., Баринаова О. И., Кулапина О. И. и др. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах (обзор) / Антибиотики и химиотерапия. 2009. Т. 54. № 9 – 10. С. 53 – 60.
10. Besharati M., Hamed J., Hosseinkhani S., Sabe R. A novel electrochemical biosensor based on TetX2 monooxygenase immobilized on a nano-porous glassy carbon electrode for tetracycline residue detection / Bioelectrochemistry. 2019. Vol. 128. P. 66 – 73. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2019.02.010
11. Штыков С. Н. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Проблемы аналитической химии. Т. 20 // Под ред. С. Н. Штыкова. — М.: Наука, 2015. — 431 с.
12. Викулова Е. В. Электрохимические свойства наночастиц золота и сенсор на их основе: автореф. ... дисс. канд. хим. наук. — Екатеринбург, 2013. — 24 с.
13. Duckworth H. W., Coleman J. E. Physicochemical and kinetic properties of mushroom tyrosinase / J. Biol. Chem. 1970. Vol. 245. P. 1613 – 1625. DOI: 10.1016/S0021-9258(19)77137-3
14. Yakup Arica M., Gülay B., Niyazi B. Characterisation of tyrosinase immobilised onto spacer-arm attached glycidyl methacrylate-based reactive microbeads / Process Biochem. 2004. Vol. 39. P. 2007 – 2017. DOI: 10.1016/j.procbio.2003.09.030
15. Евтюгин Г. А., Будников Г. К., Стойкова Е. Е. Основы биосенсорики: уч. пособие. — Казань, 2007. — 82 с.
16. Кулис Ю. Ю. Аналитические системы на основе иммобилизованных ферментов. — Вильнюс: Мокслас, 1981. — 200 с.
17. Zhao Q., Zhuang Q. K. Determination of Phenolic Compounds Based on the Tyrosinase-Single Walled Carbon Nanotubes Sensor / Electroanalysis. 2005. Vol. 17. N 1. P. 85 – 88. DOI: 10.1002/elan.200403123
18. Huang T., Xu X.-H. N. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy / J. Mater. 2007. Vol. 300. P. 13 – 19. DOI: 10.1039/C0JM01990A
19. De Lima C., da Silva P. S., Spinelli A. Chitosan-stabilized silver nanoparticles for voltammetric detection of nitrocompounds / Sens. Actuators. B. 2014. Vol. 196. P. 39 – 45. DOI: 10.1016/j.snb.2014.02.005
20. Mani V., Devadas B., Chen S. M. Direct electrochemistry of glucose oxidase at electrochemically reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes hybrid material modified electrode for glucose biosensor / Biosens. Bioelectron. 2013. Vol. 42. P. 309 – 315. DOI: 10.1016/j.bios.2012.08.045
21. Пашканова О. Ю., Ермолаева Т. Н. Новый метод диагностики аутоиммунных заболеваний, основанный на аффинной реакции на поверхности пьезокварцевого сенсора / Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5. С. 677 – 692.
22. Варламова Р. М., Медянцева Э. П., Хамидуллина Р. Р., Будников Г. К. Амперометрические тирозиназные биосенсоры на основе модифицированных наноматериалами электродов для определения афлатоксина М1 / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 7. Приложение. С. S71 – S80. DOI: 10.1134/S0044450219070211
23. Бейлинсон Р. М., Явишева А. А., Медянцева Э. П., Будников Г. К. Амперометрические тирозиназные биосенсоры, модифицированные наноматериалами различной природы, для определения диклофенака / Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 5. С. 467 – 474. DOI: 10.31857/S004445022105078
24. Крупянко В. И. Векторный метод представления ферментативных реакций. — М.: Наука, 1990. — 144 с.
25. Vuran B., Ulusoy H. I., Sarp G., et al. Determination of chloramphenicol and tetracycline residues in milk samples by means of nanofiber coated magnetic particles prior to high-performance liquid chromatography-diode array detection / Talanta. 2021. Vol. 230. P. 1 – 8. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122307
26. Wang Q., Zhang L. Fabricated ultrathin magnetic nitrogen doped graphene tube as efficient and recyclable adsorbent for highly sensitive simultaneous determination of three tetracyclines residues in milk samples / J. Chromatogr. A. 2018. Vol. 1568. P. 1 – 7. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.07.012
27. Wang G., Jing H. C. Z., Jian L., Wang P. A receptor-based chemiluminescence enzyme linked immunosorbent assay for determination of tetracyclines in milk / Anal. Biochem. 2019. Vol. 564 – 565. P. 40 – 46. DOI: 10.1016/j.ab.2018.10.017

REFERENCES

1. Great Medical Encyclopedia (ed. by B. V. Petrovsky). Vol. 25: Reference book. — Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1985.
<https://bmz.oprg/index.php/ТЕТРАЦИКЛИНЫ> (accessed August 10, 2022)
2. Esipov S. E. Tetracyclines / Chemical Encyclopedia. Vol. 4 // Ed. by N. S. Zefirov. — Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya Entsiklopediya, 1995. P. 559 [in Russian].

3. **Pei Yang, Ziqi Zhu, Minzhi Chen, et al.** Microwave-assisted synthesis of xylan-derived carbon quantum dots for tetracycline sensing / *Opt. Mater.* 2018. Vol. 85. P. 329 – 336. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.06.034
4. **Anand S. K., Sivasankaran U., Jose A. R., Kumar K. G.** Interaction of tetracycline with L-cysteine functionalized CdS quantum dots — Fundamentals and sensing application / *Spectrochim. Acta. A* 2019. Vol. 213. P. 410 – 415. DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.068
5. **Grande-Martínez A., Moreno-Gonzalez D., Arrebola-Liebanas F. J., et al.** Optimization of a modified QuEChERS method for the determination of tetracyclines in fish muscle by UHPLC – MS/MS / *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. Vol. 155. P. 27 – 32. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.03.029
6. **Gissawong N., Boonchiangma S., Mukdasai S., Srijarnai S.** Vesicular supramolecular solvent-based microextraction followed by high performance liquid chromatographic analysis of tetracyclines / *Talanta* 2019. Vol. 200. P. 203 – 211. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.03.049
7. **Hua Guo, Ya Su, Yanling Shen, et al.** *In situ* decoration of Au nanoparticles on carbon nitride using a single-source precursor and its application for the detection of tetracycline / *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 536. P. 646 – 654. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.104
8. **Huimin Zhao, Hongtao Wang, Xie Quana, Feng Tan.** Amperometric Sensor for Tetracycline Determination Based on Molecularly Imprinted Technique / *Procedia Environ. Sci.* 2013. Vol. 18. P. 249 – 257. DOI: 10.1016/j.proenv.2013.04.032
9. **Kulapina E. G., Barinova O. I., Kulapina O. I., et al.** Modern methods for the determination of antibiotics in biological and medicinal environments (a review) / *Antibiot. Khimioter.* 2009. Vol. 54. N 9 – 10. P. 53 – 60 [in Russian].
10. **Besharati M., Hamed J., Hosseinkhani S., Sabe R.** A novel electrochemical biosensor based on TetX2 monooxygenase immobilized on a nano-porous glassy carbon electrode for tetracycline residue detection / *Bioelectrochemistry*. 2019. Vol. 128. P. 66 – 73. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2019.02.010
11. **Shtykov S. N., ed.** Nanoobjects and Nanotechnologies in Chemical Analysis: Problems of Analytical Chemistry. — Moscow: Nauka, 2015. — 431 p. [in Russian].
12. **Vikulova E. V.** Electrochemical properties of gold nanoparticles and a sensor based on them: author's abstract of candidate's thesis. — Yekaterinburg, 2013. — 24 p. [in Russian].
13. **Duckworth H. W., Coleman J. E.** Physicochemical and kinetic properties of mushroom tyrosinase / *J. Biol. Chem.* 1970. Vol. 245. P. 1613 – 1625. DOI: 10.1016/S0021-9258(19)77137-3
14. **Yakup Arica M., Gülay B., Niyazi B.** Characterisation of tyrosinase immobilised onto spacer-arm attached glycidyl methacrylate-based reactive microbeads / *Process Biochem.* 2004. Vol. 39. P. 2007 – 2017. DOI: 10.1016/j.procbio.2003.09.030
15. **Evtuguin G. A., Budnikov G. K., Stoikova E. E.** Fundamentals of biosensors: a tutorial. — Kazan, 2007. — 82 p. [in Russian].
16. **Kulis Yu. Yu.** Analytical systems based on immobilized enzymes. — Vilnius: Mokslas, 1981. — 200 p. [in Russian].
17. **Zhao Q., Zhuang Q. K.** Determination of Phenolic Compounds Based on the Tyrosinase-Single Walled Carbon Nanotubes Sensor / *Electroanalysis*. 2005. Vol. 17. N 1. P. 85 – 88. DOI: 10.1002/elan.200403123
18. **Huang T., Xu X.-H. N.** Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy / *J. Mater.* 2007. Vol. 300. P. 13 – 19. DOI: 10.1039/C0JM01990A
19. **De Lima C., da Silva P. S., Spinelli A.** Chitosan-stabilized silver nanoparticles for voltammetric detection of nitrocompounds / *Sens. Actuators. B*. 2014. Vol. 196. P. 39 – 45. DOI: 10.1016/j.snb.2014.02.005
20. **Mani V., Devadas B., Chen S. M.** Direct electrochemistry of glucose oxidase at electrochemically reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes hybrid material modified electrode for glucose biosensor / *Biosens. Bioelectron.* 2013. Vol. 42. P. 309 – 315. DOI: 10.1016/j.bios.2012.08.045
21. **Shashkanova O. Yu., Ermolaeva T. N.** A new method for diagnosing autoimmune diseases based on an affinity reaction on the surface of a piezoquartz sensor / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2009. Vol. 9. N 5. P. 677 – 692.
22. **Varlamova R. M., Medyantseva E. P., Khamidullina R. R., Budnikov G. K.** Amperometric tyrosinase biosensors based on nanomaterial-modified electrodes for aflatoxin M1 / *J. Anal. Chem.* 2019. Vol. 74. Suppl. 1. P. 59 – 61. DOI: 10.1134/S1061934819070189
23. **Beilinson R. M., Yavisheva A. A., Medyantsev E. P., Budnikov G. K.** Amperometric tyrosinase biosensors modified with nanomaterials of various nature for the determination of diclofenac / *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. N 5. P. 653 – 659. DOI: 10.1134/S1061934821050075
24. **Krupyanko V. I.** Vector method for representing enzymatic reactions. — Moscow: Nauka, 1990. — 144 p. [in Russian].
25. **Vuran B., Ulusoy H. I., Sarp G., et al.** Determination of chloramphenicol and tetracycline residues in milk samples by means of nanofiber coated magnetic particles prior to high-performance liquid chromatography-diode array detection / *Talanta*. 2021. Vol. 230. P. 1 – 8. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122307
26. **Wang Q., Zhang L.** Fabricated ultrathin magnetic nitrogen doped graphene tube as efficient and recyclable adsorbent for highly sensitive simultaneous determination of three tetracyclines residues in milk samples / *J. Chromatogr. A*. 2018. Vol. 1568. P. 1 – 7. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.07.012
27. **Wang G., Jing H. C. Z., Jian L., Wang P.** A receptor-based chemiluminescence enzyme linked immunosorbent assay for determination of tetracyclines in milk / *Anal. Biochem.* 2019. Vol. 564 – 565. P. 40 – 46. DOI: 10.1016/j.ab.2018.10.017

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-14-21>

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОКОФЕОИЛХИННЫХ КИСЛОТ И КОФЕИНА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ЭЛЮЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОПАНОЛА-2 И ЭТИЛАЦЕТАТА

© Виктор Иванович Дейнека*, Елена Юрьевна Олейниц,
Людмила Александровна Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85; *e-mail: deineka@bsu.edu.ru

*Статья поступила 25 июля 2022 г. Поступила после доработки 21 сентября 2022 г.
Принята к публикации 28 сентября 2022 г.*

Для определения кофеина и трех изомерных монокофеоилхинных (хлорогеновых) кислот (3CQA, 4CQA и 5CQA) в кофе (напитке) при совместном присутствии использовали метод обращенно-фазовой ВЭЖХ с заменой дорогостоящего и экологически неблагоприятного ацетонитрила на этилацетат в качестве органического модификатора подвижных фаз. Предложен подход, позволяющий сопоставлять эффективность и селективность разделения веществ в широком диапазоне концентраций органических модификаторов выбранных элюентных систем. Установлено, что замена ацетонитрила на пропанол-2 или этилацетат лишь в небольшой степени изменяет селективность разделения трех изомерных хлорогеновых кислот, но существенно уменьшает относительное удерживание кофеина вследствие его лучшей сольватации органическим модификатором. Это позволяет целенаправленно изменять положение элюирования кофеина относительно хлорогеновых кислот для исключения его соэлюирования с другими экстрактивными веществами за счет изменения концентрации и типа органического модификатора подвижной фазы. Элюенты на основе этилацетата удобны для одновременного определения кофеина и монокофеоилхинных кислот в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ и позволяют при пробоподготовке рекстрагировать с концентрирующих патронов (ДИАПАК С18) в основном кофеин и монокофеоилхинные кислоты. Более липофильные экстрактивные вещества при этом остаются на концентрирующем патроне, что обеспечивает возможность применения простого изократического режима с сокращением времени анализа и расхода органического модификатора подвижной фазы.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ; одновременное определение; кофеин; монокофеоилхинные кислоты; селективность разделения; «зеленая» хроматография.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF MONOCAFFEYOYLQUINIC ACIDS AND CAFFEINE BY REVERSE-PHASE HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH ELUENTS BASED ON PROPANOL-2 AND ETHYL ACETATE (REJECTION OF ACETONITRILE)

© Viktor I. Deineka*, Elena Yu. Oleinits, Lyudmila A. Deineka

Belgorod State National Research University, 85, Pobedy ul., Belgorod, 308015, Russia; *e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Received July 25, 2022. Revised September 21, 2022. Accepted September 28, 2022.

The purpose of the study is development of conditions for the simultaneous determination of caffeine and three isomers of monocaffeoylquinic acids (esters of caffeic and quinic acids: 3CQA, 4CQA and 5CQA) in coffee using “green” reverse-phase HPLC, in which an expensive and environmentally unfavorable acetonitrile is replaced with ethyl acetate as an organic modifier of mobile phases. An approach which provides comparing the efficiency and selectivity of the substance separation in a wide range of concentrations of organic modifiers of selected eluent systems is proposed. It is shown that the replacement of acetonitrile with propanol-2 or ethyl acetate slightly changes the selectivity of the separation of three isomeric chlorogenic acids, but significantly reduces the relative retention of caffeine due to better solvation of caffeine with an organic modifier. This makes it possible to change the position of caffeine elution relative to chlorogenic acids in a targeted way to avoid coelution of caffeine with other extractive substances by changing the concentration and type of the organic modifier of the mobile phase. Ethyl acetate-based eluents are shown to be convenient for simultaneous determination of caffeine and monocaffeoylquinic

acids in conditions of reverse-phase HPLC. The replacement of acetonitrile with ethyl acetate makes it possible to re-extract mainly caffeine and monocaffeoylquinic acids from concentrating cartridges (DIAPAK C18) during sample preparation. More lipophilic extractive substances still remain on the concentrating cartridge, which provides the possibility of using a simple isocratic mode thus reducing the duration of analysis and consumption of the organic modifier of the mobile phase.

Keywords: reverse-phase HPLC; simultaneous determination; caffeine; monocaffeoylquinic (chlorogenic) acids; separation selectivity; “green” chromatography.

Введение

По экономическим обзорам объем продаж кофе уступает только сырой нефти (более 100 миллиардов долларов в год¹), поэтому определение качества кофе является важной задачей. Для его оценки необходимо определять хлорогеновые кислоты (основные антиоксиданты) [1] и кофеин — единственный легальный психостимулятор [2], который накапливается одновременно с хлорогеновыми кислотами в зернах кофе [3].

Монокофеоилхинные (хлорогеновые) кислоты являются вторичными метаболитами растений [1]. Под «хлорогеновыми» кислотами в широком смысле подразумевают эфиры хинной кислоты и замещенных коричневых кислот [4]. Поскольку в хинной кислоте четыре ОН-группы, возможно образование четырех изомерных монокофеоилхинных (СQA) кислот. В экстрактах растений чаще всего встречаются три из них, различающихся по номеру атома углерода, гидроксильная группа которого вступила в образование сложноэфирной связи: 3CQA, 4CQA и 5CQA [5]. Отметим, что рекомендации ИЮПАК по порядку нумерации атомов углерода в циклогексановом кольце хинной кислоты [6] не всегда соблюдаются: нумерация в противоположном направлении встречается не реже рекомендованной, что необходимо учитывать при анализе опубликованных работ (рис. 1).

Кроме монокофеоилхинных кислот и кофеина, методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) в кофе определяют также производные феруловой кислоты и дикофеоилхинные (3,4diCQA, 3,5diCQA и 4,5diCQA) кислоты [7], тригонелин, никотиновую кислоту и теофиллин [8]. Но при этом во многих работах есть свои особенности. Так, например, в работе [7] не приведена хроматограмма, использованная для определения кофеина, а это важно, поскольку для контроля содержания кофеоилхинных кислот в элюате используют детектирование на длине волны около 325 нм, что соответствует положению максимумов на полосах поглощения всех производных кофейной кислоты. При этом кофеин не мешает определению, поскольку максимум его полосы поглощения находится в более коротковолновой области (273 нм). Однако по-

глощение хлорогеновых кислот на длине волны 273 нм остается достаточно высоким. Поэтому для надежного определения четырех соединений при их совместном присутствии необходимо разделение уже всех четырех веществ. В работе [8] определяли только 5CQA (часто называемую просто хлорогеновой), хотя затем упомянуто присутствие еще двух изомеров с явной путаницей в отнесении пиков. В работе [9] определяли кофеин и монокофеоилхинные кислоты в напитках, приготовленных из двух наиболее распространенных видов кофе — *Coffea arabica* и *Coffea canephora* var. *robusta*, но не приведены хроматограммы, как и в работе [10] при определении кофеина и всех хлорогеновых кислот. Работы, в которых полностью приведены все необходимые условия, весьма немногочисленны [11–13]. В РФ введены два ГОСТ^{2,3}, содержащие методики спектрофотометрического определения кофеина после сложной и длительной пробоподготовки. При этом условия одновременного определения кофеина и трех монокофеоилхинных кислот были опубликованы в 2012 г. [14].

Монокофеоилхинные и дикофеоилхинные кислоты имеют существенно различающуюся липофильность, поэтому для их одновременного определения необходимо использование градиентного элюирования. Однако содержание дикофеоилхинных кислот в мольном соотношении не превышает 5–7 % от суммы хлорогеновых кислот [9], поэтому для оценки качества кофе можно

² ГОСТ ISO 4052–2013. Межгосударственный стандарт. Кофе. Определение содержания кофеина.

³ ГОСТ 29148–97. Межгосударственный стандарт. Кофе натуральный растворимый.

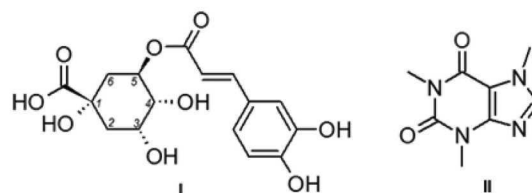


Рис. 1. Нумерация атомов углерода хинной кислоты (I) по рекомендациям ИЮПАК и структура кофеина (II)

Fig. 1. Numbering of carbon atoms of quinic acid (I) according to the IUPAC recommendations and the structure of caffeine (II)

¹ <http://www.cafebarbera.com/coffee-industry>

ограничиться совместным определением кофеина и трех изомерных монокофеоилхиновых кислот. Наконец, в плане «зеленой» (или более «зеленой») хроматографии желательна замена дорогостоящего и экологически неблагоприятного ацетонитрила на более экологически приемлемые компоненты подвижных фаз [15]. Поэтому цель настоящей работы — разработка условий определения кофеина и трех изомерных хлорогеновых кислот в экстрактах напитков при совместном присутствии с отказом от ацетонитрила.

Экспериментальная часть

Материалы. Исследованные в работе образцы чая мате и кофе были приобретены в розничной торговле. В качестве стандартных веществ использовали гемигидрат хлорогеновой кислоты (Aldrich) и кофеин (Китай). Для приготовления подвижных фаз и буферных растворов использовали ацетонитрил (gradient grade for liquid chromatography, Lichrosolv, Германия), пропанол-2 (Реахим, РФ), этилацетат (Компонент-Реактив, РФ), ортофосфорную кислоту (Реахим, РФ) и гидроксид натрия (Реахим, РФ).

Экстракция. 1 г растительного материала заливали 100 мл кипящей воды и настаивали в течение 30 мин. Фильтрат отделяли от твердого остатка фильтрованием через бумажный фильтр.

Пробоподготовку к определению методом ОФ ВЭЖХ проводили методом твердофазной экстракции на концентрирующих патронах ДИАПАК C18 (БиоХимМак СТ, РФ). Патроны активировали пропусканием 5 мл ацетона и кондиционировали пропусканием 15 мл раствора 0,1 М HCl, затем пропускали через патрон 50 мл экстракта. Соединения десорбировали с патрона, пропуская 3 мл реэкстрагента — смеси ацетонитрил – муравьиная кислота – вода в объемном отношении 30:30:40 (а) с последующим разбавлением элюата в 4 раза дистиллированной водой или смеси этилацетат — муравьиная кислота — вода (5:3:92) (б) с десорбцией (в) оставшихся на патроне веществ экстрагентом (а).

Хроматографическое определение проводили с использованием хроматографа Agilent 1200 Infinity, оснащенного дегазатором, градиентным насосом, автодозатором, термостатом колонок и диодно-матричным детектором, и двух хроматографических колонок 150 × 4.6 mm Symmetry C18, 3,5 мкм (Waters, США), различающихся сроками использования в лаборатории.

Запись, хранение и обработку хроматограмм, а также определение времен удерживания и ширины пиков на половине высоты (мин) осуществляли с помощью программы Agilent ChemStation. В качестве метчика «мертвого» времени ис-

пользовали щавелевую кислоту (детектирование на длине волны 240 нм).

Расчет липофильности ($C \log P$) соединений выполняли с помощью программы Chem3D пакета программ Chem Office (PerkinElmer).

Обсуждение результатов

Влияние различных факторов на разделение хлорогеновых кислот и кофеина. Обращенно-фазовая ВЭЖХ с традиционными «мономерными» обращенными фазами (полученными силилированием силикагеля алкилдиметилхлорсилами) не относится к числу методов, удобных для разделения изомеров при распределительном механизме сорбции. Такая стационарная фаза рассматривается как аморфная жидкая среда, и разделение сорбатов подчиняется закономерностям распределения между двумя несмешивающимися фазами [16], которые обычно сопоставляют с коэффициентами распределения в системе масло – вода. Значения логарифма коэффициента распределения веществ между октанолом-1 и водой, $C \log P$, рассчитанные с помощью программы Chem3D, оказались одинаковыми для двух изомеров хлорогеновых кислот — 3CQA и 5CQA (–1,879), отличаясь от значения, полученного для 4CQA (–1,400), тогда как кофеин обладал существенно большей липофильностью (–0,040). Однако экспериментально найденный для трех различных типов подвижных фаз (для одной и той же стационарной фазы) порядок элюирования четырех соединений не согласуется с предсказаниями по $C \log P$ (рис. 2).

С другой стороны, в случае «поплавочного» механизма [17] удерживание может быть чувствительным к положению кофеоильных групп в «поплавке». В случае хлорогеновых кислот в качестве «поплавка» выступает самая гидрофильная часть — радикал хиновой кислоты, проникновение которого в привитой C18-слой маловероятно. «Поплавочный» механизм отвечает за различие удерживания изомерных хлорогеновых кислот. При этом наиболее часто в известных публикациях приводится следующий порядок элюирования изомеров монокофеоилхиновых кислот: $t_R(3CQA) < t_R(5CQA) < t_R(4CQA)$, который по результатам наших исследований [18] может частично измениться за счет инверсии времен удерживания двух последних изомеров.

Обоснование подхода. Известно, что фактор удерживания сорбатов в условиях обращенно-фазовой хроматографии зависит от концентрации органического модификатора (ОМ) выбранной элюентной системы. Но при изменении концентрации ОМ может измениться не только удерживание, но и порядок элюирования компонентов сложных смесей. Это делает сравнение удержи-

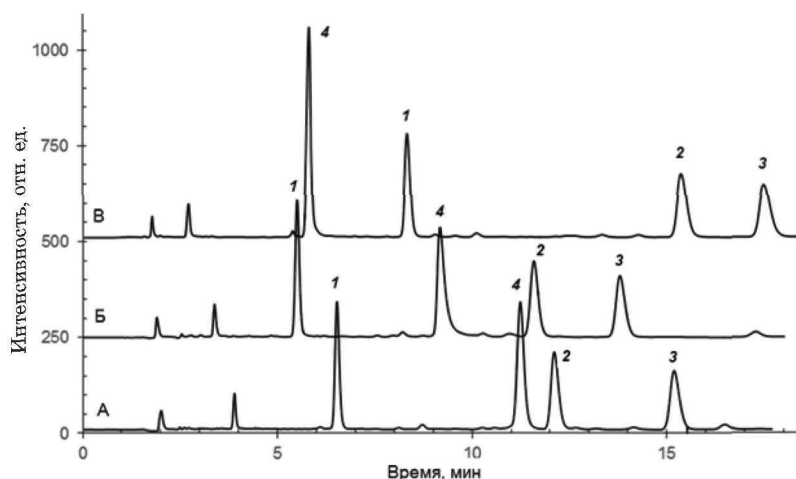


Рис. 2. Разделение трех кофейнолхиновых кислот (1 — 3CQA; 2 — 5CQA; 3 — 4CQA) и кофеина (4) в трех различных подвижных фазах: А — ацетонитрил — H_3PO_4 — вода (9:0,3:90,7 по объему); Б — пропанол-2 — H_3PO_4 — вода (4,5:0,3:95,2); В — этилацетат — H_3PO_4 — вода (2,75:0,3:96,95) (стационарная фаза — Symmetry® C18 150 × 4,6 мм, 3,5 мкм, 30 °С, $\lambda = 273 \text{ nm}$)

Fig. 2. Separation of three caffeoylquinic acids (1 — 3CQA; 2 — 5CQA; 3 — 4CQA) and caffeine (4) in three different mobile phases: A) acetonitrile — H_3PO_4 — water (9:0.3:90.7 by volume); B) propanol-2 — H_3PO_4 — water (4.5:0.3:95.2); C) ethyl acetate — H_3PO_4 — water (2.75:0.3:96.95) (stationary phase — Symmetry® C18 150 × 4.6 mm, 3.5 μm , 30 °C, $\lambda = 273 \text{ nm}$)

вания веществ в подвижных фазах случайно выбранного состава также случайной характеристикой. Поэтому единственным эффективным методом контроля селективности разделения целевых соединений является анализ карт разделения, построенных для широкого диапазона (а при надежной аппроксимации за пределы использованного состава — на весь диапазон) состава подвижных фаз выбранной элюентной системы. Рассмотрим подход, основанный на анализе относительного удерживания.

По вытеснительной модели удерживания [19] при сорбции 1 моль исследуемого вещества в подвижную фазу высвобождается $n(i)$ моль органического модификатора подвижной фазы:

$$\lg k(i) = a_i - n(i) \lg c(\text{OM}), \quad (1)$$

где $k(i)$ — фактор удерживания сорбата i ; a_i — интерсепт линейной зависимости; $c(\text{OM})$ — молярная концентрация ОМ в подвижной фазе.

Аналогичное уравнение справедливо для вещества, принимаемого в качестве вещества сравнения, R :

$$\lg k(R) = a_R - n(R) \lg c(\text{OM}), \quad (2)$$

где $k(R)$ — фактор удерживания сорбата сравнения.

Исключая концентрацию ОМ из уравнений (1) и (2), получаем уравнение относительного удерживания:

$$\lg k(i) = \frac{n(i)}{n(R)} \lg k(R) + a_i - \frac{n(i)}{n(R)} a_R,$$

$$\lg k(i) = a \lg k(R) + b. \quad (3)$$

И хотя как $n(i)$, так и $n(R)$ могут не оставаться постоянными в широком диапазоне состава подвижных фаз, их соотношение, как показывает эксперимент (рис. 3), оказывается постоянным в широком диапазоне. При этом параметр a соответствует отношению числа моль ОМ, высвобождаемых при сорбции аналита, относительно такого же параметра для вещества сравнения, поэтому параметр a характеризует особенности сольватации аналита молекулами ОМ.

Подвижные фазы системы $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Параметры уравнений относительного удерживания для всех исследованных в работе систем подвижных фаз, в которых в качестве вещества сравнения использован изомер 5CQA, представлены в табл. 1. Выбор 5CQA был обоснован тем, что его время удерживания близко к t_R кофеина.

Преимуществом таких карт разделения является то, что благодаря линейности трендов [20] они позволяют прогнозировать порядок элюирования соединений даже при использовании результатов, полученных для двух подвижных фаз различного состава.

Порядок элюирования удобнее исследовать на карте разделения, которая для ацетонитрила имеет вид, представленный на рис. 3. При построении карты разделения использовали данные для подвижных фаз, содержащих 0,3 % об. фосфорной кислоты и 12,0, 10,5, 9,0, 7,5, 6,0 % об. ацетонитрила (слева направо) в воде.

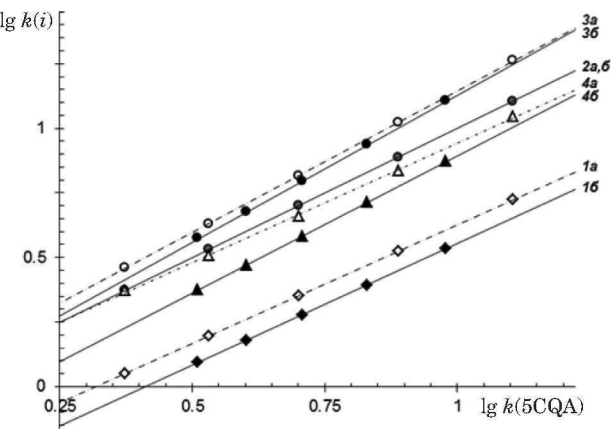


Рис. 3. Карта разделения монокофеоилхиновых кислот и кофеина в системе пропанол-2 – H_3PO_4 (0,3 % об.) – вода (б) на фоне карты для системы ацетонитрил – H_3PO_4 (0,3 % об.) – вода (а) при температуре 30 °С (нумерация пиков соответствует рис. 2)

Fig. 3. The map of the separation of monocaffeoylquinic acids and caffeine in the system propanol-2 – 0.3 vol. H_3PO_4 – water (b) against the background of the map for the system acetonitrile – 0.3 vol. % H_3PO_4 – water (a) at a temperature of 30 °C (for the numbering of peaks, see Fig. 1)

По представленным данным удерживание пары 5CQA – кофеин ухудшается с ростом концентрации ацетонитрила с последующим обращением порядка элюирования. При хорошем разделении всех четырех соединений, показанном на рис. 3, эти условия не подходят для их определения, поскольку на хроматограммах перед 5CQA может появляться пик 3-пара-кумароилхиновой и/или 3-ферулоилхиновой кислот [13].

Среди растворителей, смешиваемых с водой и доступных в высокочистом состоянии, рекомен-

дуется (для более «зеленой» хроматографии) замена ацетонитрила на пропанол-2 и этилацетат [20]. Выбор ортофосфорной кислоты вместо традиционно используемых уксусной, муравьиной и трифторуксусной обусловлен необходимостью исключения этерификации спирта этими кислотами, что приводит к нестабильности времен удерживания [21].

Подвижные фазы системы пропанол-2 – H_3PO_4 – H_2O (б). Замена ацетонитрила на пропанол-2 приводит к меньшему относительному удерживанию 3CQA и 4CQA за счет большего различия параметров a линий трендов для обоих изомеров (см. табл. 1 и рис. 3). Для построения карты разделения использовали подвижные фазы, содержащие 0,3 % об. фосфорной кислоты и 5,8, 5,1, 4,4, 3,7, 3,0 % об. пропанола-2 (слева направо) в воде. При этом такая замена наиболее заметно сказалась на относительном удерживании кофеина: параметр a существенно возрос, указывая на лучшую сольватацию кофеина изопропиловым спиртом по сравнению с ацетонитрилом.

Благодаря лучшей сольватации пропанолом-2 пики кофеина хорошо отделяются от пиков сильнее удерживаемой 5CQA во всех приемлемых (т.е. с k от 2 до 10) подвижных фазах, впрочем, в подвижных фазах с высокой элюирующей силой возможны проблемы в разделении 5CQA и 4CQA.

Таким образом, изопропиловый спирт является хорошей альтернативой ацетонитрилу, причем важно также и то, что объемная доля этого органического растворителя (от 3 до 5 %) заметно меньше объемной доли ацетонитрила (5 – 12 %),

Таблица 1. Параметры уравнений относительного удерживания трех монокофеоилхиновых кислот и кофеина в трех различных элюентных системах ОМ – H_3PO_4 (0,3 % об.) – H_2O при температуре термостата колонок 30 °С

Table 1. Parameters of the equations of relative retention of three monocaffeoylquinic acids and caffeine in three different eluent systems ОМ – H_3PO_4 (0.3 % vol.) – H_2O , at a temperature of the column thermostat of 30 °C

Органический модификатор	Аналит	Параметры уравнения (4)		
		a	b	R^2
CH_3CN (6 – 12 % об.)	3CQA	0,920	–0,292	0,99999
	5CQA	1	0	1
	4CQA	1,096	0,050	0,99998
	Кофеин	0,923	0,021	0,9995
Пропанол-2 (3 – 6 % об.)	3CQA	0,942	–0,387	0,99999
	5CQA	1	0	1
	4CQA	1,138	–0,008	0,99999
	Кофеин	1,063	–0,168	0,99999
Этилацетат (1,5 – 4 % об.)	3CQA	0,891	–0,222	0,99995
	5CQA	1	0	1
	4CQA	1,205	–0,119	0,99996
	Кофеин	1,164	–0,653	0,996

требуемой для достижения близких времен удерживания кофеилхиновых кислот.

Подвижные фазы системы этилацетат – $H_3PO_4 - H_2O$ (а). Замена ацетонитрила на этилацетат приводит к еще большему значению параметра α для линии тренда относительного удерживания 4CQA. Поэтому при высокой концентрации этого растворителя в подвижной фазе была бы возможна инверсия удерживания 4CQA и 5CQA (рис. 4), но этого не происходит из-за низкой растворимости этилацетата в воде. Важно также, что при этом относительное удерживание 3CQA возрастает, приводя к более «компактному» элюированию трех изомеров. Удерживание кофеина уменьшается значительно — его пики появляются до пиков 3CQA, что также важно при создании условий для отделения кофеина от сопутствующих примесей. Отметим, что расход этилацетата (от 1,5 до 4 % об.) еще меньше, чем пропанола-2, что предпочтительно с экологической точки зрения. Для построения карты разделения использовали подвижные фазы, содержащие 0,3 % об. фосфорной кислоты и 4,0, 3,0, 2,5, 2,0, 1,5, 1,0 % об. этилацетата (слева направо) в воде для колонки, бывшей длительное время в употреблении, и 0,3 % об. фосфорной кислоты и 4,0, 3,4, 2,8, 2,1, 1,5 % об. этилацетата (слева направо) в воде для новой колонки.

Еще одно важное свойство элюентной системы на основе этилацетата может быть использовано при пробоподготовке. Дело в том, что после сорбции веществ из экстрактов и кофе, и мате на концентрирующих патронах десорбции раствором этилацетат – $HCOOH - H_2O$ (5:3:92 по объему) позволяет десорбировать только кофеин и монокофеилхиновые кислоты, оставляя на патроне более липофильные соединения, включая окрашенные в коричневый цвет продукты полимеризации. При этом можно отказаться от градиентного режима элюирования для очистки колонки от сопутствующих экстрактивных веществ, что существенно уменьшает время единичного определения и расход подвижной фазы.

Кроме того, на рис. 4 сопоставлено относительное удерживание всех четырех аналитов на новой и старой колонках: последнюю длительное время использовали при разделении антоцианов

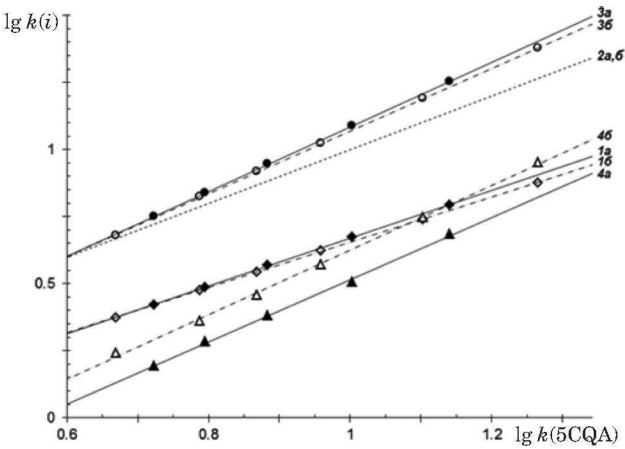


Рис. 4. Карта разделения монокофеилхиновых кислот и кофеина в системе этилацетат – H_3PO_4 (0,3 % об.) – вода на новой колонке Symmetry C18 (а) и на длительно используемой ранее колонке (б) при температуре 30 °С (нумерация пиков соответствует рис. 2)

Fig. 4. The map of the separation of monocaffeoylquinic acids and caffeine in the system ethyl acetate – 0.3 %vol. H_3PO_4 – water on a new column Symmetry® C18 (a) and on a long-used column (b) at a temperature of 30 °C (for the numbering of peaks, see Fig. 2)

в сильноокислых растворах с pH 1,5, выходящих за рамки устойчивости фазы Symmetry C18. Такое удерживание неизбежно приводит к частичному удалению привитых групп, освобождая доступ к остаточным силанольным группам. Это подтверждается сближением линии трендов на рис. 4 для 4CQA и 5CQA, но особенно сильно возрастает удерживание кофеина как слабого основания, обладающего склонностью к образованию водородных связей с остаточными силанольными группами.

Определение монокофеилхиновых кислот и кофеина в кофе и в чае мате. Для одновременного определения кофеина и монокофеилхиновых кислот в напитках, полученных из молотого кофе, растворимого кофе и измельченных листьев падука парагвайского (чай мате), содержащего, как и кофе, одновременно кофеин и три такие же изомерные монокофеилхиновые кислоты, была использована подвижная фаза на основе этилацетата как более «зеленого» заменителя ацетонитрила (см. рис. 2).

Таблица 2. Содержание трех монокофеилхиновых кислот и кофеина (мг/100 мл) в трех различных напитках, полученных из размолотых листьев мате, растворимого (Jardin café éclair) и молотого (Tchibo) кофе ($n = 5$; $P = 0,95$)

Table 2. The content of three monocaffeoylquinic acids and caffeine (mg/100 ml) in three different drinks obtained from ground mate leaves, instant coffee (Jardin café éclair) and ground coffee (Tchibo) ($n = 5$; $P = 0.95$)

Объект анализа	3CQA	5CQA	4CQA	Сумма CQA	Кофеин
Мате	64 ± 3	31 ± 2	20 ± 1	115 ± 5	9,3 ± 0,3
Jardin café éclair	24 ± 2	45 ± 3	25 ± 2	94 ± 5	22,9 ± 0,7
Tchibo (молотый)	20 ± 2	34,6 ± 3	23 ± 2	78 ± 6	41,4 ± 0,3

В результате было установлено (табл. 2), что напиток, полученный из размолотого кофе Tchibo, содержал самую высокую концентрацию кофеина, а концентрация хлорогеновых кислот была максимальной в чае мате, причем в этом случае основная хлорогеновая кислота — 3CQA, а не 5CQA, как в кофейных напитках.

Использованный метод «зеленой» хроматографии характеризуется малым временем, необходимым для элюирования всех четырех компонентов в изократическом режиме, отсутствием необходимости длительной очистки от более липофильных соединений и вывода в режим. Положение элюирования кофеина не накладывается на положения элюирования других экстрактивных веществ как в случае кофе, так и в случае мате. Отсутствие проскока контролировали, используя два последовательно соединенных патрона. Полноту десорбции веществ с концентрирующего патрона контролировали, анализируя реэкстракт (в) (см. раздел «Пробоподготовка»). При этом было найдено, что степень извлечения кофеина и изомерных хлорогеновых кислот на втором этапе была не ниже 99 %.

Заключение

В работе впервые показано, что замена ацетонитрила на такие более экологически благоприятные (и более дешевые) растворители, как пропанол-2 или этилацетат, при подкислении подвижной фазы ортофосфорной кислотой для разделения монокофеоилхинных кислот и кофеина в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ не только возможна, но и желательна. Установлено, что такая замена особенно сильно влияет на удерживание кофеина, меняя даже порядок элюирования четырех рассматриваемых соединений. Это позволяет выбрать условия, при которых кофеин отделялся бы не только от монокофеоилхинных кислот, но и от других сопутствующих экстрактивных соединений, например, изомерных *паракумароил*- и *ферулоил*хинных кислот реальных растительных объектов. При твердофазной экстракции использование экстрагентов на основе этилацетата дает возможность отделить монокофеоилхинные кислоты (и кофеин) от существенно более липофильных изомерных *дикофеоил*хинных кислот и окрашенных продуктов конденсации хлорогеновых кислот. Это позволяет использовать изократический режим хроматографирования при разделении монокофеоилхинных кислот и кофеина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Naveed M., Hejazi V., Abbas M., et al. Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review and call for further research / Biomed. Pharmacotherapy. 2018. Vol. 97. P. 67 – 74. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.10.064

2. Lopez-Sanchez R. C., Lara-Diaz V. J., Aranda-Gutierrez A., et al. HPLC Method for Quantification of Caffeine and Its Three Major Metabolites in Human Plasma Using Fetal Bovine Serum Matrix to Evaluate Prenatal Drug Exposure / J. Anal. Methods Chem. 2018. Vol. 2018. 2085059. DOI: 10.1155/2018/2085059
3. Cornelis M. C. The Impact of Caffeine and Coffee on Human Health / Nutrients. 2019. Vol. 11. P. 416. DOI: 10.3390/nu11020416
4. Clifford M. N., Jaganath I. B., Ludwig I. A., Crozier A. Chlorogenic acids and the acyl-quinic acids: discovery, biosynthesis, bioavailability and bioactivity / Nat. Prod. Rep. 2017. Vol. 34. P. 1391 – 1421. DOI: 10.1039/C7NP00030H
5. Köseoğlu Yılmaz P., Kolak U. SPE-HPLC Determination of Chlorogenic and Phenolic Acids in Coffee / J. Chromatogr. Sci. 2017. Vol. 55. P. 712 – 718. DOI: 10.1093/chromsci/bmx025
6. Kremr D., Bajer T., Bajerova P., et al. Unremitting problems with chlorogenic acid nomenclature: a review / Quim. Nova. 2016. Vol. 39. P. 530 – 533. DOI: 10.5935/0100-4042.20160063
7. Fujioka K., Shibamoto T. Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees / Food Chem. 2008. Vol. 106. P. 217 – 221. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.05.091
8. Arai K., Terashima H., Aizawa S., et al. Simultaneous determination of trigonelline, caffeine, chlorogenic acid and their related compounds in instant coffee samples by HPLC using an acidic mobile phase containing octanesulfonate / Anal. Sci. 2015. Vol. 31. P. 831 – 835. DOI: 10.2116/analsci.31.831
9. Jeszka-Skowron M., Sentkowska A., Pyrzyńska K., De Peca M. P. Chlorogenic acids, caffeine content and antioxidant properties of green coffee extracts: influence of green coffee bean preparation / Eur. Food Res. Technol. 2016. Vol. 242. P. 1403 – 1409. DOI: 10.1007/s00217-016-2643-y
10. Campa C., Doubeau S., Dussert S., et al. Qualitative relationship between caffeine and chlorogenic acid contents among wild *Coffea* species / Food Chem. 2005. Vol. 93. P. 135 – 139. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.10.015
11. Jeon J.-S., Kim H.-T., Jeong I.-H., et al. Determination of chlorogenic acids and caffeine in homemade brewed coffee prepared under various conditions / J. Chromatogr. B. 2017. Vol. 1064. P. 115 – 123. DOI: 10.1016/j.jchromb.2017.08.041
12. Rodrigues N. P., Bragagnolo N. Identification and quantification of bioactive compounds in coffee brews by HPLC – DAD – MSn / J. Food Comp. Anal. 2013. Vol. 32. P. 105 – 115. DOI: 10.1016/j.jfca.2013.09.002
13. Vinson J. A., Chen X., Garver D. D. Determination of Total Chlorogenic Acids in Commercial Green Coffee Extracts / Med. Food. 2019. Vol. 22. P. 314 – 320. DOI: 10.1089/jmf.2018.0039
14. Сычев К., Стыскин И. Анализ полифенольных соединений кофе и чая в условиях гидрофильного режима ВЭЖХ / Аналитика. 2012. Т. 5. № 4. С. 56 – 61.
15. Yabré M., Ferey L., Touridomon Somé I., Gaudin K. Greening Reversed-Phase Liquid Chromatography Methods Using Alternative Solvents for Pharmaceutical Analysis / Molecules. 2018. Vol. 23. 1065. DOI: 10.3390/molecules23051065
16. Dorsey J. G., Dill K. A. The Molecular Mechanism of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography / Chem. Rev. 1989. Vol. 89. P. 331 – 346. DOI: 10.1021/cr00092a005
17. Дейнека В. И., Дейнека Л. А., Саенко И. И., Чулков А. Н. «Поплавочный» механизм удерживания в обращенно-фазовой хроматографии / Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 7. С. 1172 – 1177. DOI: 10.7868/S0044453715070079
18. Дейнека В. И., Олейник Е. Ю., Блинова И. П., Дейнека Л. А. Селективность разделения изомерных хлорогеновых кислот в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 588 – 594. DOI: 10.1134/S004445021908005X
19. Murakami F. Retention behavior of benzene derivatives on bonded reversed-phase columns / J. Chromatogr. 1979. Vol. 178. N 2. P. 393 – 399. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)92497-X
20. Дейнека В. И. Карта хроматографического разделения и инкрементные зависимости в методе относительного анали-

за удерживания в ВЭЖХ / Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 511 – 516.

REFERENCES

1. Naveed M., Hejazi V., Abbas M., et al. Chlorogenic acid (CGA): A pharmacological review and call for further research / Biomed. Pharmacotherapy. 2018. Vol. 97. P. 67 – 74. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.10.064
2. Lopez-Sanchez R. C., Lara-Diaz V. J., Aranda-Gutierrez A., et al. HPLC Method for Quantification of Caffeine and Its Three Major Metabolites in Human Plasma Using Fetal Bovine Serum Matrix to Evaluate Prenatal Drug Exposure / J. Anal. Methods Chem. 2018. Vol. 2018. 2085059. DOI: 10.1155/2018/2085059
3. Cornelis M. C. The Impact of Caffeine and Coffee on Human Health / Nutrients. 2019. Vol. 11. P. 416. DOI: 10.3390/nu11020416
4. Clifford M. N., Jaganath I. B., Ludwig I. A., Crozier A. Chlorogenic acids and the acyl-quinic acids: discovery, biosynthesis, bioavailability and bioactivity / Nat. Prod. Rep. 2017. Vol. 34. P. 1391 – 1421. DOI: 10.1039/C7NP00030H
5. Köseoglu Yılmaz P., Kolak U. SPE-HPLC Determination of Chlorogenic and Phenolic Acids in Coffee / J. Chromatogr. Sci. 2017. Vol. 55. P. 712 – 718. DOI: 10.1093/chromsci/bmx025
6. Kremr D., Bajer T., Bajerova P., et al. Unremitting problems with chlorogenic acid nomenclature: a review / Quim. Nova. 2016. Vol. 39. P. 530 – 533. DOI: 10.5935/0100-4042.20160063
7. Fujioka K., Shibamoto T. Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees / Food Chem. 2008. Vol. 106. P. 217 – 221. DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.05.091
8. Arai K., Terashima H., Aizawa S., et al. Simultaneous determination of trigonelline, caffeine, chlorogenic acid and their related compounds in instant coffee samples by HPLC using an acidic mobile phase containing octanesulfonate / Anal. Sci. 2015. Vol. 31. P. 831 – 835. DOI: 10.2116/analsci.31.831
9. Jeszka-Skowron M., Sentkowska A., Pyrzyńska K., De Peca M. P. Chlorogenic acids, caffeine content and antioxidant properties of green coffee extracts: influence of green coffee bean preparation / Eur. Food Res. Technol. 2016. Vol. 242. P. 1403 – 1409. DOI: 10.1007/s00217-016-2643-y
10. Campa C., Doubeau S., Dussert S., et al. Qualitative relationship between caffeine and chlorogenic acid contents among wild *Coffea* species / Food Chem. 2005. Vol. 93. P. 135 – 139. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.10.015
11. Jeon J.-S., Kim H.-T., Jeong I.-H., et al. Determination of chlorogenic acids and caffeine in homemade brewed coffee prepared under various conditions / J. Chromatogr. B. 2017. Vol. 1064. P. 115 – 123. DOI: 10.1016/j.jchromb.2017.08.041
12. Rodrigues N. P., Bragagnolo N. Identification and quantification of bioactive compounds in coffee brews by HPLC – DAD – MSn / J. Food Comp. Anal. 2013. Vol. 32. P. 105 – 115. DOI: 10.1016/j.jfca.2013.09.002
13. Vinson J. A., Chen X., Garver D. D. Determination of Total Chlorogenic Acids in Commercial Green Coffee Extracts / Med. Food. 2019. Vol. 22. P. 314 – 320. DOI: 10.1089/jmf.2018.0039
14. Sychev K., Styskin I. HPLC Separation of Tea and Coffee Compounds in HILIC mode of the VEZHKH regime / Analitika. 2012. Vol. 5. N 4. P. 56 – 61 [in Russian].
15. Yabré M., Ferey L., Touridomon Somé I., Gaudin K. Greening Reversed-Phase Liquid Chromatography Methods Using Alternative Solvents for Pharmaceutical Analysis / Molecules. 2018. Vol. 23. 1065. DOI: 10.3390/molecules23051065
16. Dorsey J. G., Dill K. A. The Molecular Mechanism of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography / Chem. Rev. 1989. Vol. 89. P. 331 – 346. DOI: 10.1021/cr00092a005
17. Deineka V. I., Deineka L. A., Saenko I. I., Chulkov A. N. A Float Mechanism of Retention in Reversed-Phase Chromatography / Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 89. P. 1300 – 1304. DOI: 10.1134/S0036024415070079
18. Deineka V. I., Oleinits E. Y., Blinova I. P., Deineka L. A. Selectivity of the Separation of Isomeric Chlorogenic Acids under the Conditions of Reversed-Phase HPLC / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. P. 778 – 783. DOI: 10.1134/S1061934819080057
19. Murakami F. Retention behavior of benzene derivatives on bonded reversed-phase columns / J. Chromatogr. 1979. Vol. 178. N 2. P. 393 – 399. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)92497-X
20. Deineka V. I. Chromatographic separation map and incremental relationships in the method of relative analysis of retention under HPLC conditions / Russ. J. Phys. Chem. 2006. Vol. 80. P. 429 – 434. DOI: 10.1134/S0036024406030204

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26>

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ХРОМА В ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ ПЕСКАХ БЕШПАГИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© Ярослав Вадимовна Куминова^{1*}, Вера Александровна Филичкина¹,
Михаил Николаевич Филиппов², Александр Сергеевич Козлов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4; *e-mail: kuminova.yv@misis.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 31; e-mail: mn@filippov.org.ru

*Статья поступила 10 сентября 2022 г. Поступила после доработки 10 сентября 2022 г.
Принята к публикации 28 сентября 2022 г.*

При проведении геологоразведочных работ получение оперативной информации о химическом составе образцов с разных участков месторождения обуславливает необходимость применения экспрессных методов анализа. В настоящее время для этой цели применяют рентгенофлуоресцентный анализ с использованием метода внешнего стандарта и его модификаций. Существующие аттестованные методики предполагают построение градуировочных характеристик с использованием стандартных образцов состава. В статье предложено использовать для определения цветных металлов в пробах титан-циркониевых песков Бешпагирского месторождения экспрессный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) в варианте метода фундаментальных параметров, осуществлен выбор условий анализа. Показано, что при использовании метода фундаментальных параметров показатели точности результатов определения Ti и Zr в оксидной форме не уступают показателям, полученным по аттестованной методике.

Ключевые слова: титан-циркониевые пески; рентгенофлуоресцентный анализ; метод фундаментальных параметров; аналитический контроль минерального сырья; альтернативные сырьевые источники.

X-RAY FLUORESCENT DETERMINATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM, AND CHROMIUM IN TITANIUM-ZIRCONIUM SANDS OF THE BESHAPAGIRSKOE DEPOSIT

© Yaroslava V. Kuminova^{1*}, Vera A. Filichkina¹,
Mikhail N. Filippov², Alexander S. Kozlov¹

¹ National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninskii prosp., Moscow, 119049, Russia;
*e-mail: kuminova.yv@misis.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31, Leninskii prosp., Moscow, 119991, Russia;
e-mail: mn@filippov.org.ru

Received September 10, 2022. Revised September 10, 2022. Accepted September 28, 2022.

Gaining current information about the chemical composition of samples from different areas of the deposit during geological exploration necessitates the use of methods of rapid analysis, most often X-ray fluorescence analysis in combination with a method of external standard and its modifications. The existing certified methods assume the construction of calibration characteristics using reference standards. We propose to use a rapid method of X-ray fluorescence analysis (XRF) in a version of the method of fundamental parameters to determine non-ferrous metals in the samples of titanium-zirconium sands of the Beshpagirskoye deposit and specified conditions of analysis. It is shown that when using the method of fundamental parameters, the accuracy indicators are highly competitive with the indicators obtained by the certified method.

Keywords: titanium-zirconium sands; X-ray fluorescence analysis; method of fundamental parameters; analytical control of mineral raw materials; alternative raw material.

Введение

Предварительная аналитическая оценка состава является необходимым этапом при развед-

ке новых, в том числе бедных, сырьевых источников цветных металлов. К таковым относится Бешпагирское титан-циркониевое месторожде-

ние, расположенное в Ставропольском крае. Месторождение, исследования которого ведутся с середины прошлого века, представляет собой совокупность погребенных россыпных залежей, залегающих субгоризонтально в виде геологических тел пластовой морфологии [1, 2]. Рудные пески локализируются в бешпагирской свите среднесарматского возраста и характеризуются наличием косой, волнистой и горизонтальной слоистости, по плоскостям которой обособляются тонкие слойковые выделения черного шлиха.

Тяжелые минералы, составляющие черный шлик, в контурах россыпных залежей титан-циркониевых песков (далее — Ti-Zr пески) имеют не только слойковый, но и рассеянно-зернистый характер распределения. При этом легкая фракция, представленная силикатами, составляет 96,15 % от основной массы рудных песков [3]. Среднее содержание полезных минералов (циркон, рутил, ильменит) — 40 кг/м³, тогда как богатое месторождение содержит в среднем около 70 кг/м³ полезных минералов. Запасы ZrO₂ составляют 120,9 тыс. т, и прогнозные ресурсы — 319,1 тыс. т при содержании циркона 10–13 кг/м³, рутила — 10,8 кг/м³, ильменита — 36,5 кг/м³, условного ильменита — 103–114 кг/м³ [4]. В настоящее время месторождение разведано по сети скважин; наиболее изучен Южный участок, где подсчитанные запасы Ti-Zr песков составляют порядка 20 млн м³. В 2006 г. Государственной комиссией по запасам были утверждены и поставлены на государственный учет титан-циркониевые пески южной части месторождения по промышленным категориям в размере 22,6 млн м³. Кроме того, достаточно высокое содержание алюмосиликатов в россыпях делает месторождение перспективным источником отечественного сырья для алюминиевой промышленности.

Шлихоминералогический метод, исторически применяемый для оценки качества рудных песков и перспективности месторождений, обладает рядом недостатков [5]. На всех этапах подготовки шлиха возможны изменения состава пробы. Это может приводить, в частности, к занижению оценочных количеств целевых компонентов в исследуемых образцах. Одним из наиболее удачных методов анализа черного шлиха, используемых для оценки перспективности месторождений, является рентгенографический количественный фазовый анализ [6]. Однако уже на этапе разработки месторождения такой подход становится слишком сложным и неоперативным.

В настоящее время для подобных объектов применяют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с использованием метода внешнего стандарта и его модификаций [7–9], как это предусмотрено, например, аттестованной методикой

НСАМ № 496-РС [10]. В реальных условиях возникает сложность в подборе адекватных стандартных образцов (СО) из-за различия элементного состава проб на разных участках геологоразведки, что накладывает определенные ограничения при реализации методики.

Так как методика НСАМ № 496-РС относится к широкому классу объектов (горным породам, рудам и продуктам их переработки), разработка экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием метода фундаментальных параметров требует более детального исследования с точки зрения анализа песков.

В данной работе для исследования возможности применения метода РФА в варианте фундаментальных параметров для определения цветных металлов в образцах титан-циркониевых песков южного участка Бешпагирского месторождения провели анализ проб с использованием методов внешнего стандарта и фундаментальных параметров (МФП).

Экспериментальная часть

Отбор и подготовка проб. Пробы с месторождения отбирали в соответствии с методикой НСОМТИ № 102 [11]. Отобранные пробы размалывали на кольцевом виброистирателе Herzog HSM 100 в контейнере из карбида вольфрама до степени измельчения не более 50 мкм. Размеры частиц образцов контролировали методом статического светорассеяния с использованием лазерного анализатора частиц Shimadzu SALD 7800nano. Диапазон размеров частиц — от 0,03 до 77 мкм, доля частиц размером 10–35 мкм составляет порядка 80 %. Полученный диапазон размеров частиц обеспечивает необходимую однородность материала пробы, качество поверхности излучателя и прочность подготовленного образца для анализа. Исследования образцов титан-циркониевых песков с преобладающим размером частиц >60 мкм показали, что при проведении анализа под вакуумом происходит разрушение образца.

Размолотые пробы прессовали на основу из борной кислоты с использованием гидравлического пресса (диаметр пуансона — 40 мм, усилие прессования — 200 кН, время удержания усилия — 10 с). Навеска пробы в каждом случае составляла 1 г.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов с использованием метода внешнего стандарта. Для исследуемых объектов наиболее близкой является аттестованная методика [7], в которой описан метод внешнего стандарта с использованием нормировки аналитического сигнала на интенсивность линии некогерентного рассеяния характеристического излучения рентгеновской

Таблица 1. Стандартные образцы для РФА

Table 1. Reference standards for XRF analysis

Наименование СО	Регистрационный номер	Массовая доля компонентов, %	
		TiO ₂	Zr
СГ-1А	ГСО 520-84П	0,072 ± 0,005	0,069 ± 0,007
СГХ-1	ГСО 3131-85	0,50 ± 0,02	0,013 ± 0,001
СГД-1А	ГСО 521-84П	1,71 ± 0,04	0,024 ± 0,002
СЦ-1	ГСО 2273-82	20,69 ± 0,30	3,87 ± 0,09
IMJ	ОСО 324-00	7,09 ± 0,20	—
СГ-3	ГСО 3333-85	0,26 ± 0,01	0,047 ± 0,005

трубки (метод «стандарта-фона»). Это позволяет частично компенсировать неадекватность используемых стандартных образцов.

Для построения градуировочной характеристики использовали стандартные образцы горных пород и руд (СГ-1А, СГХ-1, СГД-1А, СГ-3, IMJ и др.), информация о которых представлена в табл. 1.

Анализ проб титан-циркониевых песков методом внешнего стандарта проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией Axios Advanced Pro (материал анода — Rh) по аналитическим линиям K-серий характеристического рентгеновского спектра определяемых элементов (TiK_{α1}, ZrK_{α1}). Определяемые элементы — титан и цирконий. Условия проведения анализа: напряжение на аноде — 50 – 60 кВ, используемые кристалл-анализаторы — LiF220 и PX10, ток на трубке — 50 мА, время набора данных — 8 – 16 с, измерение фона — 6 – 10 с.

Матричные эффекты и нестабильность экспериментальных условий учитывали с помощью линий сравнения — некогерентно рассеянного излучения RhK_{α1} анода рентгеновской трубки. Соотношение интенсивностей аналитической линии элемента и линии сравнения не зависит от стабильности работы первичного источника рентгеновского излучения. Влияние состава пробы при наличии избирательных эффектов учитывали с помощью полуэмпирических поправок, которые находили с использованием стандартных образцов состава. Определению титана мешает барий, характеристические линии которого накладываются на аналитические линии титана, что приводит к существенному увеличению порога обнаружения элемента. На аналитическую линию циркония накладывается K_{β1} линия стронция, что также учитывали при проведении анализа.

В ходе анализа были определены коэффициенты фоновых зависимостей по двум пробам, не содержащим определяемых элементов, и построены зависимости величины фона на месте

аналитических линий титана и циркония от интенсивности некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки.

Внутренний оперативный контроль правильности результатов осуществляли посредством анализа стандартных образцов ильменит-магнетитовой руды IMJ и циркониевой руды СЦ-1 с содержаниями TiO₂ и Zr 7,09 и 3,87 % соответственно, а также альбитизированного гранита СГ-1А с содержаниями TiO₂ и Zr 0,072 и 0,069 % соответственно. Используемые стандартные образцы были зашифрованы и проанализированы совместно с остальными образцами титан-циркониевых песков.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов с использованием метода фундаментальных параметров. Необходимость применения адекватных стандартных образцов вносит определенные ограничения в реализацию методики, поскольку переменчивость элементного состава образцов влияет на конечные результаты анализа. Использование метода фундаментальных параметров позволяет при построении градуировочной характеристики обходиться без стандартных образцов, тем самым сокращая время анализа [12 – 14].

Анализ с использованием метода фундаментальных параметров проводили с использованием рентгеновского спектрометра ARL 9900. В качестве источника излучения в приборе применяется вертикально расположенная над образцом рентгеновская трубка мощностью 3,6 кВт с Rh-анодом. Используемый в работе ARL 9900 Workstation укомплектован гониометром G45, в состав которого входит два детектора — проточный пропорциональный (FPC) и сцинтилляционный (SC), и 6 кристаллов — AX16C, AX09, AX03, PET, LiF200, LiF220. Анализ проводят в вакууме (остаточное давление <4 Па), что позволяет минимизировать поглощение излучения и повысить интенсивность аналитического сигнала. Для работы с ARL 9900 Workstation использовали два программных пакета: OXSAS и UniQuant. С помощью ПО OXSAS осуществляется управле-

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов титан-циркониевых песков ($n = 3$; $P = 0,95$)
Table 2. The results of XRF analysis of titanium-zirconium sands ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер пробы	Массовая доля элемента, %			
	Метод фундаментальных параметров		Метод внешнего стандарта	
	Ti	Zr	Ti	Zr
1	$0,29 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,02$
2	$0,44 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,09$	$0,16 \pm 0,04$
3	$0,44 \pm 0,08$	$0,15 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,08$	$0,16 \pm 0,04$
4	$0,31 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,02$
5	$0,39 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,07$	$0,08 \pm 0,02$
6	$0,51 \pm 0,09$	$0,07 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,09$	$0,08 \pm 0,02$
7	$0,14 \pm 0,02$	$0,012 \pm 0,002$	$0,16 \pm 0,02$	$0,013 \pm 0,001$
8	$0,11 \pm 0,01$	$0,005 \pm 0,001$	$0,12 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,001$

ние спектрометром, реализуется создание метода измерения для определенного типа образцов, а при необходимости использования стандартных образцов осуществляется построение градуировочных характеристик. Программный пакет UniQuant интегрирован в ПО OXSAS и используется для реализации метода фундаментальных параметров. В уравнениях связи используются коэффициенты чувствительности, вычисленные производителем для каждого элемента при анализе стандартных образцов. В программном пакете UniQuant в автоматическом режиме рассчитываются коэффициенты, описывающие матричные эффекты для определенного типа образцов, данные о которых вносятся на этапе создания метода.

При определении состава предполагалось, что все элементы в образцах находятся только в оксидной форме, другие формы нахождения элементов в образцах отсутствуют. В ходе проведения анализа измеряли общую интенсивность (линия плюс фон), а также интенсивность фона. Из полученных данных определили интенсивности аналитических линий, а затем с учетом оксидной формы нахождения определяемых элементов рассчитали содержание оксидов. Общее время анализа составило 15 мин. Условия проведения анализа: напряжение на аноде — 60 кВ, используемые кристалл-анализаторы — LiF220 и LiF200, ток на трубке — 40 – 60 мА, время набора данных — 12 с, измерение фона — 12 с.

Обсуждение результатов

Результаты анализа, полученные методами внешнего стандарта и фундаментальных параметров, представлены в табл. 2.

По полученным результатам анализа были рассчитаны показатели внутрилабораторной прецизионности разработанного способа рентгенофлуоресцентного определения титана и цир-

Таблица 3. Значения стандартного отклонения и пределов внутрилабораторной прецизионности для результатов рентгенофлуоресцентного анализа титан-циркониевых песков

Table 3. Standard deviations and intra-laboratory precision for the results of XRF analysis of Ti-Zr sands

Аналит	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$
Ti	0,029	0,096
Zr	0,018	0,059

кония в титан-циркониевых песках с использованием метода фундаментальных параметров (табл. 3). Показатель внутрилабораторной прецизионности методики анализа в виде предела промежуточной прецизионности — $I(TO)$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в образце, рассчитывают по формуле: $I(TO) = Q(P, n)S_{I(TO)}$, где n — число параллельных определений. В нашем случае $n = 3$, $Q(P, n) = 3,31$.

Заключение

Исследован вариант РФА с использованием фундаментальных параметров для анализа титан-циркониевых песков, который характеризуется экспрессностью и простотой, что является бесспорным преимуществом при анализе большого объема проб геологических объектов. Показано, что в диапазонах определения Ti (0,1 – 0,6 %) и Zr (0,001 – 0,2 %) при реализации РФА в варианте МФП относительная погрешность определения составила менее 14 % для титана и менее 20 % для циркония, что согласуется с результатами РФА с использованием метода внешнего стандарта, полученных по методике [7], согласно которой пределы допускаемой погрешности (относительной) лежат в диапазоне 4 – 14 % для TiO_2 и 6 – 41 % для ZrO_2 в зависимости от содержания аналитов в образце.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чефранова А. В., Лаломов А. В., Борисовский С. Б. и др. Геохимические особенности типоморфных метаморфических минералов Бешпагирского месторождения редкометалльно-титановых россыпей / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. Т. 1. № 10. С. 46 – 51.
2. Быховский Л. З., Васильев А. Т., Забирко А. Г. О проекте освоения Бешпагирского комплексного россыпного редкометалльно-титанового месторождения / Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 2. С. 68 – 75.
3. Веремеева Л. И. Ti-Zr россыпи юга России: структурно-геоморфологические и минералого-технологические аспекты / Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 44 – 51.
4. Кременецкий А. А., Веремеева Л. И., Архипова Н. А. и др. Экономическая модель рационального недропользования на примере ставропольского Ti-Zr россыпного района / Разведка и охрана недр. 2006. № 9 – 10. С. 13 – 26.
5. Спорыхина Л. В., Васильев А. Т., Быховский Л. З. и др. К вопросу совершенствования оценки качества рудных песков титаноносных (титаносодержащих) россыпей / Разведка и охрана недр. 2016. № 2. С. 70 – 76.
6. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) черных шлихов из рудных (Ti-Zr) песков (на примере Бешпагирского месторождения). Инструкция № 54 НСОММИ. — М.: ВИМС, 2005. — 19 с.
7. Meftah N., Mahboub M. S. Spectroscopic characterization of sands dunes minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD analyses / Silicon. 2020. Vol. 12. N 1. P. 147 – 153. DOI: 10.1007/s12633-019-00109-5
8. Raneri S., Botto A., Campanella B., et al. Increasing resolution in chemical mapping of geomaterials: From X-ray fluorescence to laser-induced breakdown spectroscopy / Spectrochim. Acta. Part B. 2022. Vol. 194. 106482. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106482
9. Fazal A. G., Shah F., Miraj M. A., et al. Geochemical Analysis of Cretaceous Shales from the Hazara Basin, Pakistan: Provenance Signatures and Paleo-Weathering Conditions / J. Mar. Sci. Eng. 2022. Vol. 10. N 6. P. 800. DOI: 10.3390/jmse10060800
10. НСАМ № 496-РС. Определение массовой доли титана, ванадия, железа и циркония в горных породах, рудах и продуктах их переработки рентгеноспектральным флуоресцентным методом. — М.: ВИМС, 2015.
11. НСОМТИ № 102. Отбор технологических проб при геолого-разведочных работах на рудные полезные ископаемые. — М.: ВИМС, 2014.
12. Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
13. Mantler M., Kawahara N. How accurate are modern fundamental parameter methods? / Rigaku J. 2004. Vol. 21. N 2. P. 17 – 25.
14. Beckhoff B., Kanngieser B., Langhoff N., et al., eds. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 863 p.
15. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизи-

онности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.

REFERENCES

1. Chefranov A. V., Lalomov A. V., Borisovsky S. B., et al. Geochemical features of typomorphic metamorphic minerals of the Beshpagir deposit of rare metal-titanium placers / Akt. Probl. Gum. Estestv. Nauk, 2015. Vol. 1. N 10. P. 46 – 51 [in Russian].
2. Bykhovsky L. Z., Vasiliev A. T., Zabirko A. G. On the project for the development of the Beshpagir complex placer rare-metal deposit / Mineral Res. Ross. Ékon. Upravl. 2010. N 2. P. 68 – 75 [in Russian].
3. Veremeeva L. I. Ti-Zr placers in the south of Russia: structural-geomorphological and mineralogical-technological aspects / Razved. Okhrana Nedr. 2011. N 6. P. 44 – 51 [in Russian].
4. Kremenetsky A. A., Veremeeva L. I., Arkhipova N. A., et al. Economic model of rational subsoil use on the example of the Stavropol Ti-Zr alluvial area / Razved. Okhrana Nedr. 2006. N 9 – 10. P. 13 – 26 [in Russian].
5. Sporykhina L. V., Vasiliev A. T., Bykhovskii L. Z., et al. On the issue of improving the quality assessment of ore sands of titanium-bearing (titanium-containing) placers / Razved. Okhrana Nedr. 2016. N 2. P. 70 – 76 [in Russian].
6. X-ray quantitative phase analysis (RKFA) of black concentrates from ore (Ti-Zr) sands (on the example of the Beshpagir deposit). Instruction No. 54 NSOMMI. — Moscow: VIMS, 2005. — 19 p. [in Russian].
7. Meftah N., Mahboub M. S. Spectroscopic characterization of sands dunes minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD analyses / Silicon. 2020. Vol. 12. N 1. P. 147 – 153. DOI: 10.1007/s12633-019-00109-5
8. Raneri S., Botto A., Campanella B., et al. Increasing resolution in chemical mapping of geomaterials: From X-ray fluorescence to laser-induced breakdown spectroscopy / Spectrochim. Acta. Part B. 2022. Vol. 194. 106482. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106482
9. Fazal A. G., Shah F., Miraj M. A., et al. Geochemical Analysis of Cretaceous Shales from the Hazara Basin, Pakistan: Provenance Signatures and Paleo-Weathering Conditions / J. Mar. Sci. Eng. 2022. Vol. 10. N 6. P. 800. DOI: 10.3390/jmse10060800
10. NSAM No. 496-RS. Determination of the mass fraction of titanium, vanadium, iron and zirconium in rocks, ores and products of their processing by X-ray spectral fluorescence method. — Moscow: VIMS, 2015 [in Russian].
11. NSOMTI No. 102. Selection of technological samples during geological exploration for ore minerals. — Moscow: VIMS, 2014 [in Russian].
12. Borkhodoev V. Ya. X-ray fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters. — Magadan: SVKNII FEB RAN, 1999. — 279 p. [in Russian].
13. Mantler M., Kawahara N. How accurate are modern fundamental parameter methods? / Rigaku J. 2004. Vol. 21. N 2. P. 17 – 25.
14. Beckhoff B., Kanngieser B., Langhoff N., et al., eds. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 863 p.
15. RMG 61-2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis. Assessment methods. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-27-31>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗВУКОВОГО ИМПЕДАНСА ДЕРЕВЯННОЙ ПАНЕЛИ

© **Сергей Петрович Амелчугов, Александр Петрович Мохирев*,
Игорь Владимирович Тарасов, Игорь Владимирович Храмов**

Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 82;

*e-mail: amokhirev@sfu-kras.ru

*Статья поступила 17 мая 2022 г. Поступила после доработки 8 июня 2022 г.
Принята к публикации 8 августа 2022 г.*

Проектирование и производство эффективных звукопоглощающих материалов — важное направление в строительной индустрии. В работе представлены результаты исследования особенностей звукопоглощающих свойств строительных конструкций — деревянных панелей, изготовленных по CLT-технологии. Звукоизоляция и звукопоглощение CLT-панелей основаны на звуковом сопротивлении. Звуковое давление оказывает фронтальная волна. Данные обрабатывали с использованием преобразования Лапласа, разложение звука на спектральные компоненты осуществляли при помощи преобразования Фурье. Исследовали деревянные CLT-панели ячеистой структуры с определенными геометрическими параметрами. Выявлено, что акустический импеданс композитной звукопоглощающей CLT-панели выше, чем массивной панели CLT. Кроме того, отмечено отличие звукового сопротивления при противоположном направлении прохождения звука относительно внутренних параболических полостей. Установлено, что внутренние полости выступают резонаторами мгновенного действия, а ограждающие элементы CLT-конструкции (стены, перекрытия) могут кратно снижать уровень шума. Поэтому единичную полость («звуковой карман»), образованную параболоидом и плоскостью ламели древесины, можно рассматривать как модуль или элемент звукопоглощения. Полученные результаты могут быть использованы при конструировании звукопоглощающих материалов с применением композитных звукопоглощающих CLT-панелей и модульного проектирования.

Ключевые слова: звукопоглощение; звукоизоляция; акустический импеданс; CLT-панель; деревянная панель.

STUDY OF THE SOUND IMPEDANCE OF A WOODEN PANEL

© **Sergey P. Amelchugov, Aleksandr P. Mokhirev*,
Igor V. Tarasov, Igor V. Khramov**

Siberian Federal University, 82, pr. Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia; *e-mail: amokhirev@sfu-kras.ru

Received May 17, 2022. Revised June 8, 2022. Accepted August 8, 2022.

The development and production of effective sound-absorbing materials is an important direction in the construction industry. The results of studying features of the sound-absorbing properties of building structures, i. e., wooden panels, manufactured using CLT technology are presented. Sound insulation and sound absorption of CLT panels are based on the sound resistance. The sound pressure is formed by a frontal wave. The data were processed using the Laplace transform, the decomposition of sound into spectral components was carried out using the Fourier transform. Studies of wooden CLT panels with a cellular structure and given geometric parameters revealed that the acoustic impedance of the composite sound-absorbing CLT panel is higher than that of the massive CLT panel. Moreover, there is a difference in the sound resistance in the opposite direction of sound passage relative to the internal parabolic cavities. It is shown that the internal cavities act as instant resonators, whereas the enclosing elements of the CLT structure (walls, ceilings) with internal parabolic cavities can reduce the noise level by several times. Consequently, a single cavity ("sound pocket") formed by a paraboloid and a plane of a wooden lamella can

be considered a module or an element of sound absorption. The results obtained can be used in the design of sound-absorbing materials using CLT composite sound-absorbing panels and modular design.

Keywords: sound absorption; sound insulation; acoustic impedance; CLT-panel; wooden panel.

Введение

Для повышения комфортности и качества жизни необходимо снижать уровень воздействия шума на человека. Проектирование и производство эффективных звукопоглощающих материалов — важное направление в строительной индустрии [1 – 4].

Звукопоглощающие материалы должны хорошо поглощать звуковые волны и обладать стабильными физико-механическими свойствами [5 – 8]. Звукопоглощающие конструкции и материалы широко применяют в различных областях промышленности при эксплуатации разнообразных машин и механизмов [9 – 13].

Существующая классификация звукопоглощающих акустических материалов (по эффективности, жесткости, структуре и возгораемости) отражает их основные особенности [14, 15]. Отметим, что наиболее значим структурный признак (прежде всего для пористо-волокнистых, пористо-ячеистых и пористо-губчатых материалов), так как характер и объем пористости могут оказывать существенное влияние на уровень и характер шумового воздействия.

Для различных конструкций и узлов достаточность звукоизоляции зачастую зависит от толщины конструкции, свойств композитных материалов. Характеристики звукоизоляции принимаются по результатам натурных испытаний на данную конструкцию. Однако несовершенство расчетных методов оценки звука значительно снижает качество принимаемых проектных решений и приводит либо к перерасходу строительных материалов, либо некачественной звукоизоляции.

Принято, что акустическое давление связано с амплитудой волны, ее циклической частотой, скоростью распространения в веществе и плотностью материалов строительной конструкции. Интенсивность плоской синусоидальной волны I связана с акустическим давлением следующей зависимостью:

$$I = \frac{P_a^2}{2\rho c}, \quad (1)$$

где P_a — звуковое давление; ρ — плотность невозмущенной среды; c — скорость звука в материале конструкции.

Произведение ρc называется удельным волновым (или акустическим) сопротивлением среды и характеризует рассеяние энергии волны в акустическом поле.

Древесина по своим физико-механическим свойствам — пористый материал, поэтому ее часто используют в конструировании звукопоглощающих материалов. Вместе с тем достичь большего уровня звукопоглощения можно, применяя не только сборные конструкции (слоистые и др.), но также и за счет формы и размеров пор, угла их расположения [9].

CLT-панели — композитный материал, изготовленный из деревянных, склеенных и спрессованных между собой панелей, сложенных крест-накрест относительно друг друга в ряды. Панели характеризуются следующими преимуществами: экологичностью, эстетической привлекательностью, прочностью, высокой огнестойкостью, долговечностью, быстрым монтажом, низкой теплопроводностью, высокой теплоемкостью, низким весом и отсутствием усадки. Кроме того, CLT-панели универсальны: их можно использовать для стен, перекрытий, крыш, сочетать с любыми видами наружной и внутренней отделки.

Цель работы — исследование звукопоглощающих свойств внутреннего слоя CLT-панели.

Материалы, методика

Исследовали деревянные панели ячеистой структуры с определенными геометрическими параметрами, изготовленные по CLT-технологии.

Звукоизоляция и звукопоглощение CLT-панелей основаны на звуковом сопротивлении. При этом звуковое давление оказывает фронтальная волна. Считается, что важнейшая с точки зрения звукового комфорта область слышимости человека находится в третьоктавных полосах частот в диапазоне 100 – 3150 Гц.

Акустический импеданс — комплексное сопротивление, которое вводится при рассмотрении колебаний акустических систем, — представляет собой отношение комплексных амплитуд звукового давления и объемной колебательной скорости частиц среды. В общем случае акустический импеданс выражается формулой

$$Z_a = R_a + iX_a, \quad (2)$$

где $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица; R_a — акустическое сопротивление; X_a — акустическое реактивное сопротивление.

Заметим, что действительная часть уравнения (2) связана с диссипацией энергии в самой системе и с поглощением энергии звука, а знак «—» в мнимой части акустического импеданса ме-

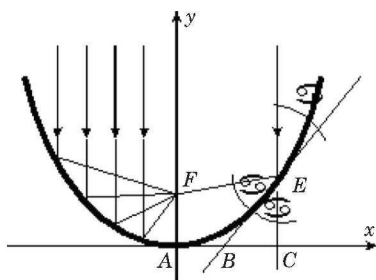


Рис. 1. Схема отражения звука в параболической полости: F , A — фокус и вершина параболы; FE — фокальный радиус; BE — касательная к параболе в точке E ; AC — проекция фокального радиуса

Fig. 1. Sound reflection in a parabolic cavity: F , A — focus and vertex of the parabola; FE — focal radius; BE — tangent to the parabola at point E ; AC — projection of the focal radius

няет направление реактивной звуковой волны на обратное. Поэтому очевидно, что предпочтительнее строительная конструкция, в которой акустическое реактивное сопротивление равно акустическому сопротивлению:

$$R_a = -iX_a. \quad (3)$$

Таким образом, практическое звукопоглощение строительными конструкциями состоит в расчете характеристик внутренних параболических полостей (рис. 1).

Обсуждение результатов

Установили, что ограждающие элементы CLT-конструкции (стены, перекрытия) с внутренними параболическими полостями могуткратно снижать уровень шума.

Приняли следующие допущения: звуковые колебания — негармонический сигнал, спектр колебаний составляет 100 – 3150 Гц, импеданс зависит от частоты, параметры конструкции не меняются со временем.

Звук раскладывали на спектральные компоненты при помощи преобразования Фурье, далее рассматривали воздействие каждой спектральной компоненты. Сумма откликов на спектральные компоненты равнялась отклику на исходный негармонический сигнал.

Источник звука $f_{in}(t)$ предварительно преобразовывали в комплексное представление $F(s)$, используя прямое преобразование Лапласа:

$$F(s) = \int_0^{\infty} f_{in}(t)e^{-st} dt, \quad (4)$$

где s , t — комплексная и вещественная переменные.

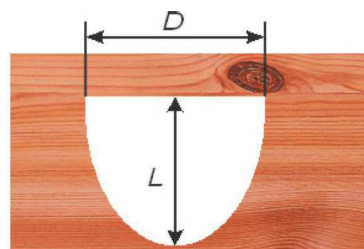


Рис. 2. Схема «звукового кармана» CLT-панели

Fig. 2. Diagram of a “sound pocket” of CLT-panel

Комплексное звуковое сопротивление конструкции через преобразованное комплексное представление источника звука и комплексную передаточную функцию строительной конструкции $H(s)$ выражается следующим образом:

$$F_{t,H}(s) = H(s)F_t(s). \quad (5)$$

Для CLT-конструкции величина R_a из уравнения (2) для негармонического звука соответствует звуковому сопротивлению и может быть вычислена экспериментально по звуковому давлению.

Акустическое реактивное сопротивление X_a зависит от звуковой частоты ω и параметра C — свойств внутренних полостей конструкции резонаторов (геометрических размеров, плотности материала, чистоты обработки поверхностей, коэффициента звукопоглощения строительного материала). Его находили по формуле

$$X_a = -i/(\omega C). \quad (6)$$

При этом

$$C = f(l, d, \rho, \alpha), \quad (7)$$

где l , d , ρ , α — вещественные числа (l — глубина обработки полости; d — диаметр полостей; ρ — плотность материала; $\alpha = E_{\text{погл}}/E_{\text{пад}}$ — коэффициент звукопоглощения строительного материала).

Физические свойства входящих в (7) величин можно определить стандартными методами испытаний.

Поскольку внутренние полости — резонаторы мгновенного действия, это подразумевает совершение одного периода колебания за время, не превышающее период колебания источника звука.

На рис. 2 приведена схема «звукового кармана» CLT-панели, из которой следует, что полость образована параболомидом и плоскостью ламели древесины.

Единичную полость резонатора CLT-панели («звуковой карман») можно рассматривать как

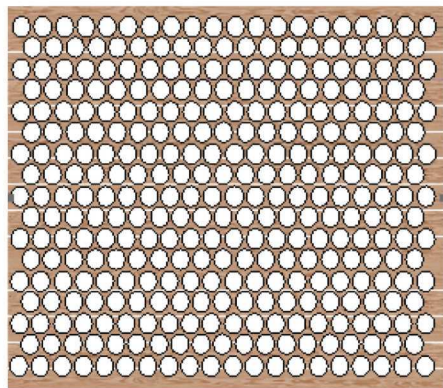


Рис. 3. Звукопоглощающая CLT-панель нового поколения

Fig. 3. The sound-absorbing CLT-panel of the new generation

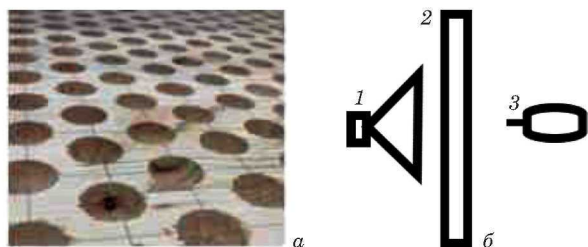


Рис. 4. Внутренняя ламель с параболическими полостями (а) и схема эксперимента (б) (1 — тоногенератор, 2 — исследуемая панель, 3 — шумомер)

Fig. 4. The internal lamella with parabolic cavities (a) and a scheme of the experiment (b) (1 — tone-generator, 2 — panel under study, 3 — sound level meter)

модуль или элемент звукопоглощения. Это позволяет планировать и рассчитывать звукозащиту из CLT-панелей с учетом модульного проектирования и снижать уровень шума до допустимых пределов.

Общее решение состоит в том, что на средней (наиболее ненагруженной) плите (ламели) панели располагают симметричные полости, выполненные фрезой параболической формы. Размеры полостей зависят от толщины плиты CLT-панели (рис. 3).

Для испытаний по проверке предложенного способа улучшения звукопоглощения во внутреннем слое панели CLT выполнили параболические полости ($D = L = 35$ мм). К центральной части панели с наружной стороны установили генератор звуковых волн, с внутренней стороны — интегральный шумомер (рис. 4). Сравнивали величины звукового давления для звукопоглощающей панели и массивной панели того же размера. Исследования звукопоглощающей панели проводили, меняя тоногенератор и шумомер местами.

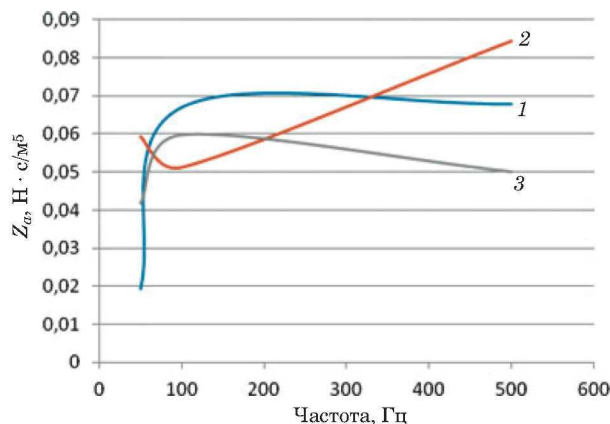


Рис. 5. Частотные зависимости звукового импеданса для звукопоглощающей CLT-панели (1 — к источнику, 2 — от источника) и массивной панели CLT (3)

Fig. 5. Frequency dependences of the sound impedance for the sound-absorbing CLT panel (1 — to the source, 2 — from the source) and the massive CLT panel (3)

Испытания ячеистой структуры с определенными геометрическими параметрами выявили отличие звукового сопротивления при прохождении звука относительно направления внутренних параболических полостей CLT-панели с внутренней и внешней сторон. Установили, что ограждающие элементы CLT-конструкции (стены, перекрытия) с внутренними параболическими полостями ($D = L = 35$ мм)кратно снижают уровень шума.

На рис. 5 приведены частотные зависимости акустического импеданса. Видно, что в случае звукопоглощающей CLT-панели значения импеданса выше, чем для массивной панели CLT. Кроме того, установили, что наибольшая разница в звуковом давлении наблюдается в диапазоне частот более 300 Гц.

Закключение

Проведенные испытания показали, что акустический импеданс звукопоглощающей CLT-панели выше, чем массивной панели CLT. Полученные результаты могут быть использованы при конструировании звукопоглощающих материалов с применением композитных звукопоглощающих CLT-панелей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова Е. В., Васюткина Д. И. Результаты сравнительного анализа акустических свойств строительных материалов / Вестник БГТУ. 2013. № 1. С. 26 – 29.
2. Цукерников И. Е., Шубин И. Л., Невенчанная Т. О. Проектирование защиты от производственного шума / Ученые записки физического факультета Московского университета. 2017. № 5. С. 1751415.

3. Окунева Г. А., Радоуцкий В. Ю., Шаптала В. Г. Исследование звукоизолирующих свойств строительных материалов и конструкций на основе пеностекла / Вестник БГТУ. 2008. № 4. С. 45 – 48.
4. Косов И. И. Деревянные панели CLT в строительстве общественных зданий / Интеграл. 2019. № 2-1. С. 4 – 19.
5. Федюк Р. С., Баранов А. В., Тимохин Р. А., Свинцов А. П. Методы определения характеристик звукопоглощения строительных материалов и звукоизоляции конструкций (обзор) / Вестник Инженерной школы ДФУ. 2020. № 4(45). С. 125 – 139. DOI: 10.24866/2227-6858/2020-4-13
6. Федотов Е. С., Кустов О. Ю. Исследование влияния вида акустического сигнала на определение импеданса образцов звукопоглощающих конструкций / Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. 2017. Т. 1. С. 280 – 283.
7. Черемных Н. Н. Особенности расчета акустической эффективности звукопоглощения в деревообработке / Леса России и хозяйство в них. 2013. № 1(44). С. 188 – 190.
8. Аношкин А. Н., Захаров А. Г., Городкова Н. А., Чурсин В. А. Расчетно-экспериментальные исследования резонансных многослойных звукопоглощающих конструкций / Вестник ПНИПУ. 2015. № 1. С. 5 – 20. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.1.01
9. Inzhutov I., Melnikov P., Amelchugov S., et al. Investigation of Acoustic Impedance of a New Floor Panel / XIII International Scientific Conference Architecture and Construction. — Bristol: IOP, 2020. P. 012002 [in Russian]. DOI: 10.1088/1757-899X/953/1/012002
10. Madrigal-Melchor J., Enciso-Muñoz A., Contreras-Solorio D., Saldaña-Saldaña X., Reyes-Villagrana R. A New Alternative Method for the Generation of Acoustic Filters, Modulating Acoustic Impedance: Theoretical Model / Open Journal of Acoustics. 2017. N 7. P. 39 – 51. DOI: 10.4236/oja.2017.73005
11. Suardana N., Sugita I., Wardana I. Hybrid acoustic panel: the effect of fiber volume fraction and panel thickness / Materials Physics and Mechanics. 2020. Vol. 44. N 1. P. 77 – 82. DOI: 10.18720/MPM.4412020_9
12. Abdulaziz A., Hedaya M., Elsabbagh A., et al. Acoustic emission source location in composite-honeycomb sandwich panel / International Journal of Renewable Energy Research. 2021. Vol. 11. N 2. P. 851 – 860.
13. Bykov A., Komkin A., Moskalenko V. Measurements of acoustic flow parameters in the orifice on non-linear regimes / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — Moscow: Institute of Physics, 2019. P. 012015 [in Russian]. DOI: 10.1088/1757-899X/589/1/012015
14. Захаров А. Г., Аношкин А. Н., Паньков А. А., Писарев П. В. Акустические резонансные характеристики двух- и трехслойных сотовых звукопоглощающих панелей / Вестник ПНИПУ. 2016. № 46. С. 144 – 159. DOI: 10.15593/2224-9982/2016.46.08
15. Радоуцкий В. Ю., Шульженко В. Н., Степанова М. Н. Современные звукопоглощающие материалы и конструкции / Вестник БГТУ. 2016. № 6. С. 76 – 79.
2. Tsukernikov I. E., Shubin I. L., Nevenchannaya T. O. Designing protection against industrial noise / Uch. Zap. Fiz. Fak. Mosk. Univ. 2017. N 5. P. 1751415 [in Russian].
3. Okuneva G. A., Radoutsky V. Yu., Shaptala V. G. Study of sound-insulating properties of building materials and structures based on foam glass / Vestn. BG TU. 2008. N 4. P. 45 – 48 [in Russian].
4. Kosov I. I. Wooden panels CLT in the construction of public buildings / Integral. 2019. N 2-1. P. 4 – 19 [in Russian].
5. Fedjuk R. S., Baranov A. V., Timokhin R. A., Svin-tsov A. P. Methods for determining the characteristics of sound absorption of building materials and sound insulation of structures (review) / Vestn. Inzh. Shkoly DFU. 2020. N 4(45). P. 125 – 139 [in Russian]. DOI: 10.24866/2227-6858/2020-4-13
6. Fedotov E. S., Kustov O. Yu. Investigation of the influence of the type of acoustic signal on the determination of the impedance of samples of sound-absorbing structures / Aërokosm. Tekhn. Vys. Tekhnol. Innov. 2017. Vol. 1. P. 280 – 283 [in Russian].
7. Cheremnykh N. N. Features of calculation of acoustic efficiency of sound absorption in woodworking / Lesa Rossii Khoz. Nkh. 2013. N 1(44). P. 188 – 190 [in Russian].
8. Anoshkin A. N., Zakharov A. G., Gorodkova N. A., Chursin V. A. Computational and experimental studies of resonant multilayer sound-absorbing structures / Vestn. PNIPU. 2015. N 1. P. 5 – 20 [in Russian]. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.1.01
9. Inzhutov I., Melnikov P., Amelchugov S., et al. Investigation of Acoustic Impedance of a New Floor Panel / XIII International Scientific Conference Architecture and Construction. — Bristol: IOP, 2020. P. 012002 [in Russian]. DOI: 10.1088/1757-899X/953/1/012002
10. Madrigal-Melchor J., Enciso-Muñoz A., Contreras-Solorio D., Saldaña-Saldaña X., Reyes-Villagrana R. A New Alternative Method for the Generation of Acoustic Filters, Modulating Acoustic Impedance: Theoretical Model / Open Journal of Acoustics. 2017. N 7. P. 39 – 51. DOI: 10.4236/oja.2017.73005
11. Suardana N., Sugita I., Wardana I. Hybrid acoustic panel: the effect of fiber volume fraction and panel thickness / Materials Physics and Mechanics. 2020. Vol. 44. N 1. P. 77 – 82. DOI: 10.18720/MPM.4412020_9
12. Abdulaziz A., Hedaya M., Elsabbagh A., et al. Acoustic emission source location in composite-honeycomb sandwich panel / International Journal of Renewable Energy Research. 2021. Vol. 11. N 2. P. 851 – 860.
13. Bykov A., Komkin A., Moskalenko V. Measurements of acoustic flow parameters in the orifice on non-linear regimes / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — Moscow: Institute of Physics, 2019. P. 012015 [in Russian]. DOI: 10.1088/1757-899X/589/1/012015
14. Zakharov A. G., Anoshkin A. N., Pankov A. A., Pisarev P. V. Acoustic resonance characteristics of two- and three-layer cellular sound-absorbing panels / Vestn. PNIPU. 2016. N 46. P. 144 – 159. DOI: 10.15593/2224-9982/2016.46.08 [in Russian].
15. Radoutsky V. Yu., Shulzhenko V. N., Stepanova M. N. Modern sound-absorbing materials and structures / Vestn. BGTU. 2016. N 6. P. 76 – 79 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-32-40>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ МИКРОПОРИСТОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

© Александр Игоревич Епишин*, Михаил Иванович Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8; *e-mail: a.epishin2021@gmail.com

*Статья поступила 29 июня 2022 г. Поступила после доработки 4 июля 2022 г.
Принята к публикации 20 сентября 2022 г.*

Микропористость — опасный дефект, наблюдающийся в монокристаллических газотурбинных лопатках, отливаемых из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Объемная доля пористости в монокристаллических сплавах не превышает нескольких десятых долей процента, однако она многократно сокращает долговечность материала лопатки газовых турбин в условиях усталостного нагружения. В работе представлены результаты определения объемной доли пористости в монокристаллических ЖНС. В качестве тест-объекта использовали монокристаллы ЖНС CMSX-4, полученные по технологии, применяемой в промышленности для изготовления монокристаллических лопаток. Установлено, что применяемые для определения методы, за исключением оптической микроскопии, имеют точность, достаточную для измерения объемной доли микропористости величиной около 0,2 % об. Наибольшую точность со статистической ошибкой $\pm 0,01$ % об. показал метод Архимеда с использованием в качестве жидкости дистиллированной воды. Метод позволяет измерять небольшие (до нескольких сотых долей процента объема) увеличения пористости в процессе высокотемпературной ползучести. Полученные результаты могут быть использованы при прецизионном определении пористости в монокристаллических ЖНС до и после эксплуатации. Кроме того, процесс высокотемпературной ползучести можно моделировать, применяя корреляционное соотношение между повышением пористости монокристаллического материала и накопленной деформацией ползучести.

Ключевые слова: никелевые жаропрочные сплавы; монокристаллы; пористость; электронная микроскопия; рентгеновская томография.

DETERMINATION OF THE VOLUME FRACTION OF THE MICROPOROSITY IN NICKEL-BASED SUPERALLOY SINGLE CRYSTALS

© Alexander I. Epishin*, Mikhail I. Alymov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, 8, ul. Akademika Osipyana, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia; *e-mail: a.epishin2021@gmail.com

Received June 29, 2022. Revised July 4, 2022. Accepted September 20, 2022.

Microporosity is a dangerous defect of single crystal gas turbine blades cast from nickel-based superalloys (NBS). The volume fraction of the porosity in single crystal alloys does not exceed a few tenths of a percent, however, it can result in manifold shortening of the lifetime of the blade material under fatigue loading. We present the results of determining the volume fraction of the porosity in single crystal NBS. Single crystals of NBS CMSX-4 obtained according to the industrial technology of manufacturing the single crystal blades of gas turbines were used as a test object. It is found that the applied methods, with the exception of optical microscopy, have an accuracy sufficient for measuring the volume fraction of the microporosity of about 0.2 %vol. The highest accuracy with a statistical error of about ± 0.01 %vol. was attained using the Archimedes method using distilled water as a liquid. The method provides the determination of small (up to a few hundredths of a percent by volume) increase of the porosity during high-temperature creep. The results obtained can be used for precise determination of the porosity in NBS single crystals before and after service. Moreover, the process of high-temperature creep can be modeled using a correlation relationship between an increase in the porosity of single crystal material and the accumulated creep strain.

Keywords: nickel-based superalloys; single crystals; porosity; electron microscopy; X-ray tomography.

Введение

Лопатки турбины высокого давления — важнейшие компоненты горячего тракта авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) — работают в тяжелых эксплуатационных условиях, включающих различного рода термомеханические нагрузки и коррозионное воздействие при температурах до 1150 °С. Поэтому турбинные лопатки можно отнести к наиболее критичным деталям ГТД, работоспособность которых определяет эффективность двигателей, их надежность и, в конечном счете, безопасность авиационных полетов.

Для повышения конструкционной прочности турбинные лопатки направленно кристаллизуют из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) в виде «технических монокристаллов» [1–3], в которых отсутствуют большеугловые границы зерен, по которым происходит окисление и межкристаллитное разрушение. В промышленных условиях кристаллизация монокристаллических лопаток происходит путем дендритного роста, при котором в межосных пространствах образуются кристаллизационные *S*-поры (solidification-pores) размером до нескольких десятков микрон. Объемная доля и размер *S*-пор определяют химическим составом сплава и условиями направленной кристаллизации [4–6]. При последующей высокотемпературной гомогенизации и растворении неравновесных эвтектических выделений γ' -фазы возникают более мелкие гомогенизационные *H*-поры (homogenization-pores) размером 5–10 мкм [7, 8]. В условиях высокотемпературного нагружения происходит деформация ползучести ЖНС, вследствие чего в них образуются еще более мелкие деформационные *D*-поры (deformation-pores) кристаллографической формы размером в несколько микрон [9–11].

Отметим, что объемная доля пористости в монокристаллических ЖНС не превышает нескольких десятых долей процента. Однако пористость многократно сокращает долговечность монокристаллических ЖНС в условиях усталостного нагружения в интервале температур 20–750 °С [12, 13].

Один из основных параметров, характеризующих микропористость монокристаллических ЖНС, — ее объемная доля $f_p = V_p/V \cdot 100\%$ (V_p — объем пор в образце материала объемом V). Она определяет дефектность структуры монокристаллического материала и степень его повреждения в процессе эксплуатации. Вместе с тем точное измерение объемной доли микропор в монокристаллических ЖНС — методически одна из наиболее сложных задач количественного анализа структуры материалов, поскольку величина f_p

мала (не превышает нескольких десятых долей процента), а микропоры значительно разнятся по размеру (от нескольких микрон до нескольких десятков микрон).

Особенно проблематично определение объемной доли *D*-пор микронного размера после деформации ползучести в условиях длительного высокотемпературного нагружения. Помимо практического значения (оценка степени повреждения), кинетика накопления *D*-пор — индикатор действующего механизма ползучести [10, 14, 15]. Рост пористости в процессе дислокационной ползучести свидетельствует о переползании краевых дислокаций, поэтому по корреляции накопления деформации ползучести и пористости можно судить о дислокационных процессах, протекающих при деформации [10].

Цель работы — определение объемной доли пористости в монокристаллах ЖНС.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали монокристаллы ЖНС CMSX-4 (США), широко используемого для литья монокристаллических лопаток авиационных ГТД и энергетических газовых турбин [20]. Сплав содержит 1 % масс. рения и поэтому относится ко второму поколению монокристаллических ЖНС.

Цилиндрические монокристаллы сплава (диаметр — 18,5, длина — 175 мм) были направленно закристаллизованы по методу Бриджмена в кристаллографическом направлении [001]. После кристаллизации монокристаллы имели дендритную структуру (расстояние между дендритными осями первого порядка $\lambda_1 \approx 360$ мкм, площадь дендритной ячейки — около 0,13 мм²). Термическая обработка сплавов включала многоступенчатую 16-часовую высокотемпературную гомогенизацию в интервале 1276–1324 °С, закалку в струе аргона и двухступенчатое старение (1140 и 871 °С, 6 и 20 ч соответственно).

Для выявления дефектов кристаллической структуры монокристаллические образцы травили в соляной кислоте с добавлением небольшого количества перекиси водорода. Визуальный осмотр протравленной поверхности показал наличие значительно разориентированных субзерен в некоторых образцах, которые в дальнейшем были исключены. Монокристаллы исследовали как в исходном недеформированном состоянии, так и после испытаний на ползучесть при температурах 1050–1100 °С.

В монокристаллах ЖНС поры сконцентрированы в межосных пространствах, ориентированных вдоль направления дендритного роста [001]. Вследствие такого пространственного расположения пор на продольных сечениях монокристаллов наблюдаются либо обширные области межосных пространств, где пор значительно

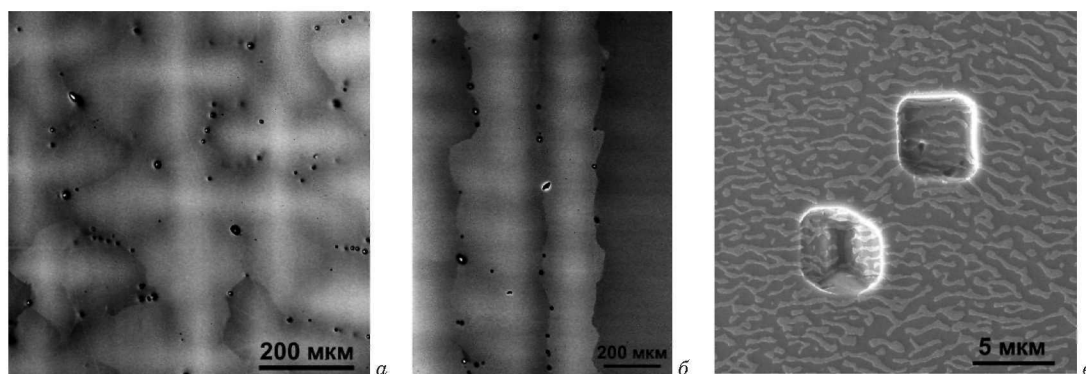


Рис. 1. СЭМ-изображения пористости в монокристаллах сплава CMSX-4: *a, б* — поперечное (001) и продольное (100) сечения недеформированного монокристалла; *в* — продольное (100) сечение монокристалла после ползучести при 1100 °С

Fig. 1. SEM images of the porosity in single crystals of CMSX-4 alloy: *a, b* — transverse (001) and longitudinal (100) sections of an undeformed single crystal; *c* — longitudinal (100) section of a single crystal after creep at 1100 °C

больше, чем в среднем по объему, либо вытянутые сечения дендритных осей, где поры почти отсутствуют. Такое неравномерное распределение пор в продольном сечении затрудняет определение среднего значения пористости. Поэтому пористость следует исследовать в поперечном сечении (001), которое периодически пересекает множество дендритных осей и межосных пространств.

Объемную долю микропористости в монокристаллах ЖНС сплава CMSX-4 определяли методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измерения плотности материала в жидкостях и инертном газе, а также методом высокоразрешающей синхротронной рентгеновской томографии [11, 16 – 19]. Образцы для количественной металлографии вырезали в виде дисков (диаметр — 18, толщина — 4 мм) вдоль плоскости, перпендикулярной оси монокристалла [001]. Диски заделывали в пластмассу, а затем шлифовали с помощью шлифовальных бумаг и полировали на алмазных пастах. Последний этап полировки осуществляли на алмазной пасте с абразивом размером 1 мкм с тем, чтобы не закрыть поры полируемым материалом.

Оптическую металлографию проводили на микроскопе Neophot (Carl Zeiss). С каждого образца записывали 28 изображений (разрешение — 1295 × 1026 пикселей) общей площадью 25,52 мм², что приблизительно в 200 раз больше размера дендритной ячейки монокристалла. Изображения обрабатывали с применением программного обеспечения (a4i, Olympus).

Заметим, что пористость исследовали в сечениях образцов, т.е. фактически измеряли поверхностную долю пор. Поскольку исследовали сечения большой площади, пересекающие множество дендритных ячеек, то в данном случае измерен-

ная поверхностная доля пор соответствовала их объемной доле.

Для СЭМ использовали микроскоп FEG-SEM GEMINI 1530 VP (LEO). С каждого образца записывали 162 изображения (разрешение — 1024 × 768 пикселей) (по два с каждого анализируемого поля (одно в режиме обратно отраженных электронов, другое в режиме вторичных электронов)). Общая площадь анализируемой поверхности составляла 11,3 мм², что соответствует примерно суммарной площади 90 дендритных ячеек. Одновременная визуализация каждой анализируемой области поверхности образца в режимах обратно отраженных электронов (ООЭ) и вторичных электронов (ВЭ) необходима для того, чтобы отличить поры от других объектов. Определения проводили с использованием более контрастного ООЭ-изображения. ВЭ-изображения использовали для визуальной идентификации пор.

ООЭ-изображения анализировали с помощью программы ImageJ. Из-за присутствия артефактов — объектов, отличных от пор, — полностью автоматическая обработка ООЭ-изображений была невозможной. Поэтому после бинаризации каждое изображение впоследствии корректировалось вручную для исключения артефактов.

СЭМ-изображения пор в монокристаллах сплава CMSX-4 показаны на рис. 1. ООЭ-контраст изображений выявляет дендритные оси (более светлые) и микропоры, расположенные в межосных пространствах. Видно, что поры, образовавшиеся в процессе ползучести при 1100 °С, имеют явную кристаллографическую огранку. Поэтому такие поры называют «негативными кристаллами» [22].

Измерение плотности материала ρ позволяет определить его пористость, если известна плотность эталона ρ_0 , в котором поры отсутствуют.

В этом случае объемную долю пор можно вычислить по формуле

$$f_p = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \cdot 100 \% \quad (1)$$

В качестве эталона использовали монокристалл сплава CMSX-4, подвергнутый горячему изостатическому прессованию по режиму, применяемому к монокристаллическим лопаткам из этого сплава в промышленности (1288 °С, 103 МПа, 4 ч). Металлографический анализ монокристалла методом СЭМ и исследование методом высокоразрешающей синхротронной рентгеновской томографии показали практически полное отсутствие пористости.

Один из факторов, влияющий на точность измерения плотности методом Архимеда, — отношение A/V (A , V — площадь поверхности и объем образца). Чем меньше это отношение, тем меньше поверхностные эффекты на границе раздела образец — жидкость и, следовательно, выше точность определения плотности.

Для измерения плотности методом Архимеда из недеформированных монокристаллов и монокристаллических образцов, деформированных в процессе высокотемпературной ползучести, изготавливали цилиндрические образцы (диаметр — 18 и 12, длина — 80 и 45 мм, масса — 177 и 41 г соответственно). Чтобы избежать во время измерений в жидкости прилипания пузырьков воздуха к поверхности образца, его кромки закругляли (радиус — 2 мм), а поверхность тщательно полировали. Окончательную полировку проводили алмазной пастой с абразивом размером 6 мкм.

Плотность измеряли с использованием прецизионных весов Sartorius (точность — 0,1 мг). Цилиндрический образец подвешивали на петлях из тонкой проволоки (диаметр — 0,1 мм), закрепленных на рамке, установленной на измерительной платформе весов. Образец сначала взвешивали в воздухе, а затем — в жидкости, для чего с помощью подъемного устройства ванночку с жидкостью поднимали вверх до полного погружения образца в жидкость. Схема измерения пористости методом Архимеда приведена на рис. 2.

Проведенные предварительные испытания показали, что электростатические силы вносят значительную ошибку в результаты измерений. Поэтому использовали заземление, а также перед каждым измерением снимали статическое электричество с подвешенного образца.

Объем образца рассчитывали по формуле

$$V = \frac{M_A - M_L}{\rho_L(T) - \rho_A(T)}, \quad (2)$$

где M_A , M_L — массы образца в воздухе и в жидкости; $\rho_L(T)$, $\rho_A(T)$ — плотности жидкости и воздуха при температуре измерения T .

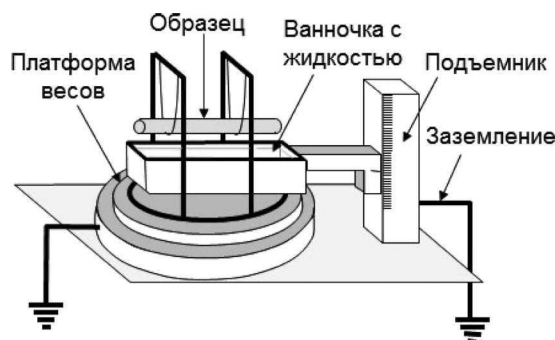


Рис. 2. Схема измерения пористости методом Архимеда

Fig. 2. The scheme of measuring the porosity by the Archimedes method

Температуры воздуха и жидкости фиксировали датчиком, наклеенным на ванночку с жидкостью.

Для расчета плотности образца использовали формулу

$$\rho_A = M_A / V. \quad (3)$$

При определении плотности в качестве жидкостей применяли додекан $C_{12}H_{26}$ ($\rho_D = 0,7489$ г/см³ при 20 °С) и дистиллированную воду ($\rho_W = 0,9982$ г/см³ при 20 °С). Додекан выбрали, так как по плотности он близок к воде, но имеет более низкое (в три раза) поверхностное натяжение γ_D ($\gamma_D = 24,69 \cdot 10^{-3}$ при 25 °С) [23 – 25]. Это обеспечивает лучшее смачивание поверхности исследуемого образца. Для снижения поверхностного натяжения в воду добавляли каплю жидкого мыла. Во время испытаний температуру воздуха и воды поддерживали в пределах 22 – 23 °С.

При вычислении по формуле (2) плотность воздуха линейно аппроксимировали в интервале 19 – 25 °С, используя численные данные для $\rho_A(T)$ из ГОСТ Р 8.682–2009:

$$\rho_A(T) = 1,285 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-6} T. \quad (4)$$

Плотность воды в том же интервале температур аппроксимировали квадратичной зависимостью [26]:

$$\rho_W(T) = 1,003 - 4,3700 \cdot 10^{-6} T - 5,0571 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (5)$$

Плотность додекана в интервале 20 – 40 °С аппроксимировали линейно [23, 27]:

$$\rho_D(T) = 0,76322 - 7,18297 \cdot 10^{-4} T. \quad (6)$$

Плотность методом газовой пикнометрии определяли до исследования методом оптической микроскопии. В обоих испытаниях использовали одни и те же образцы — диски диаметром ~18,5

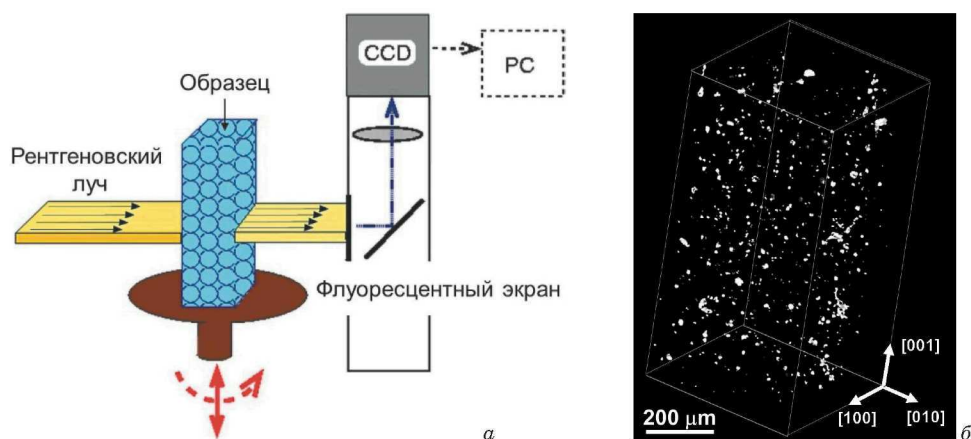


Рис. 3. Схема измерения пористости методом синхротронной рентгеновской томографии (а), трехмерное изображение пор в монокристалле сплава CMSX-4 (б)

Fig. 3. The scheme of measuring the porosity by synchrotron X-ray tomography (a), three-dimensional image of pores in CMSX-4 single crystal (b)

и толщиной ~ 4 мм, массой 9 – 10 г. Точный объем образцов измеряли в пикнометре AccuPyc1330 V. 1.03 (Micromeritics) в атмосфере гелия чистотой 99,996 %. Объем измерительного цилиндра пикнометра составлял 11 см³. Определение объема каждого образца повторяли 20 – 60 раз до тех пор, пока отклонение от среднего значения предыдущих измерений не превышало 0,05 %.

Для определения массы образцов использовали те же прецизионные весы, что и при измерении методом Архимеда. Плотность образца рассчитывали по формуле (3).

Пористость монокристаллов сплава CMSX-4 исследовали в Европейском центре синхротронного излучения (Гренобль) на томографической линии рентгеновского излучения ID19. Из монокристаллов вырезали игольчатые образцы с осевой ориентацией [001] (размер поперечного сечения — 0,5 – 1 мм). Плотность сплава CMSX-4 составляла около 8,7 г/см³, поэтому для достижения высокого пространственного разрешения (~ 1 мкм) использовали такие тонкие образцы.

Образцы вертикально устанавливали на вращающемся вокруг вертикальной оси столе и просвечивали рентгеновским излучением энергией 50 и 70 кэВ (рис. 3). Образцы пошагово вращали на 360° с короткими микросекундными остановками для регистрации рентгенограмм специальной камерой (разрешение — 2048 × 2048 пикселей). С помощью записанных рентгенограмм (проекций) реконструировали томограммы пористости с объемом вокселя $\sim 0,35$ мкм³. Томограммы анализировали с помощью программ MAVI, ITWM Fraunhofer и VGStudioMax, Volume Graphics.

Методом синхротронной рентгеновской томографии исследовали аналогичные монокристаллы того же сплава, произведенные компанией

DPC Bochum (ФРГ). В отличие от монокристаллов, поставленных Howmet Alcoa (США), немецкие монокристаллы имели более дисперсную дендритную структуру (расстояние между дендритными осями первого порядка $\lambda_1 \approx 280$ мкм). Различие в величинах λ_1 свидетельствует, что температурный градиент на фронте кристаллизации был выше при направленной кристаллизации немецких монокристаллов по сравнению с американскими [6, 21].

Обсуждение результатов

В качестве тест-объектов использовали 14 стандартно термообработанных монокристаллов сплава CMSX-4.

На рис. 4 приведены результаты измерения плотности образцов методами Архимеда и газовой пикнометрии. Видно, что итоговые средние величины плотности, измеренные обоими способами, близки, однако скорости приближения текущего среднего значения к итоговому среднему существенно различаются. Так, наибольший начальный разброс результатов наблюдается для газовой пикнометрии, но после измерения ρ семи образцов статистический разброс значительно уменьшается, и затем имеет место тенденция роста плотности с увеличением числа исследованных образцов.

Подобный характер зависимости прослеживается для плотности, измеренной методом Архимеда с использованием додекана. В отличие от газовой пикнометрии ρ в этом случае понижается с увеличением n .

Наименьший статистический разброс наблюдался для метода Архимеда с применением воды. При его использовании итоговое среднее значение

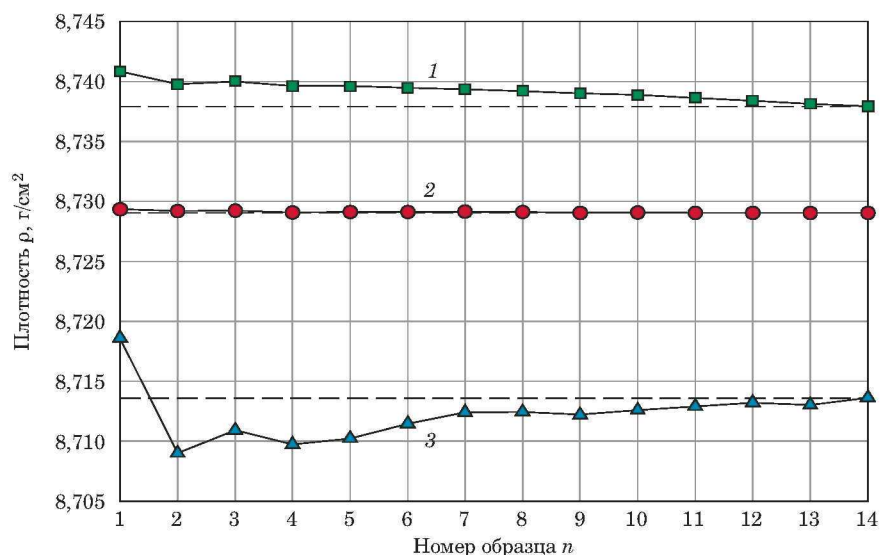


Рис. 4. Плотность ρ образцов монокристаллов сплава CMSX-4, определенная методами Архимеда (1, 2 — в додекане и воде) и газовой пикнометрии (3 — в гелии)

Fig. 4. Density ρ of CMSX-4 single crystals measured by the Archimedes method (1, 2 — in dodecane and water) and gas pycnometry (3 — in helium)

ние достигалось практически после измерений девяти образцов.

Получили: $\rho = 8,7130 \pm 0,0004$ и $8,7132 \pm 0,0017$ г/см³ — для метода Архимеда с водой и додеканом, $\rho = 8,7136 \pm 0,0057$ г/см³ — в случае газовой пикнометрии в гелии. Видно, что разность средних значений плотности перекрывается интервалами статистических ошибок.

Заметим, что плотности воды и додекана (метод Архимеда) не столь значительно различаются (0,7489 и 0,9982 г/см³ при 20 °С соответственно). Однако существенно различаются их коэффициенты объемного расширения. Коэффициент понижения плотности додекана с температурой составляет $dp_D/dt = -7,2 \cdot 10^{-4}$ (г/см³)/°С при 22 °С, а для воды — $dp_W/dt = -2,3 \cdot 10^{-4}$ (г/см³)/°С, т.е. в три раза меньше [26, 27]. Поэтому небольшие ошибки в контроле температуры додекана в процессе измерений могут привести к существенному разбросу результатов. Большая статистическая ошибка в случае газовой пикнометрии может быть вызвана меньшей (9–10 г) массой образцов (для метода Архимеда — 177 г) и спецификой данного способа.

На рис. 5 приведена пористость образцов монокристаллов сплава CMSX-4, определенная методами оптической микроскопии и СЭМ. Отметим, что методом оптической микроскопии исследовали те же 14 монокристаллов, что и в случае измерения плотности. Методом СЭМ анализировали другие шесть образцов, но из той же партии.

Видно, что оптическая микроскопия дает сильно завышенную величину пористости и

большую величину стандартного отклонения ($f_p = 0,32 \pm 0,11$ % пов., в случае СЭМ — $f_p = 0,20 \pm 0,02$ % пов.). Таким образом, пространственного разрешения оптической микроскопии недостаточно для точного измерения объемной доли микропор в монокристаллах ЖНС.

В таблице приведены результаты измерений пористости термообработанных монокристаллов сплава CMSX-4.

Видно, что наименьшую статистическую ошибку ($\pm 0,01$ % об.) дает метод Архимеда. Кроме того, величина пористости, измеренная методом томографии в монокристаллах DPC Bochum, несколько ниже, чем в монокристаллах Howmet Alcoa (0,17 и 0,20 % об. соответственно). Хотя разница этих значений и перекрывается интервалами статистических ошибок измерений, это различие полученных результатов может иметь и физическую причину [6, 21]. С повышением температурного градиента G при направленной кристаллизации монокристаллов формирующаяся дендритная структура становится более дисперсной, а пористость уменьшается. Это связано с тем, что при высоком G менее развиты дендритные оси второго порядка, которые препятствуют поступлению расплава в межосные пространства, что вызывает образование S-пор.

Поскольку наиболее достоверный результат определения пористости недеформированных монокристаллов получили методом Архимеда с взвешиванием в дистиллированной воде, этот метод использовали для исследования пористости монокристаллов, деформированных в процессе испытаний на ползучесть при температу-

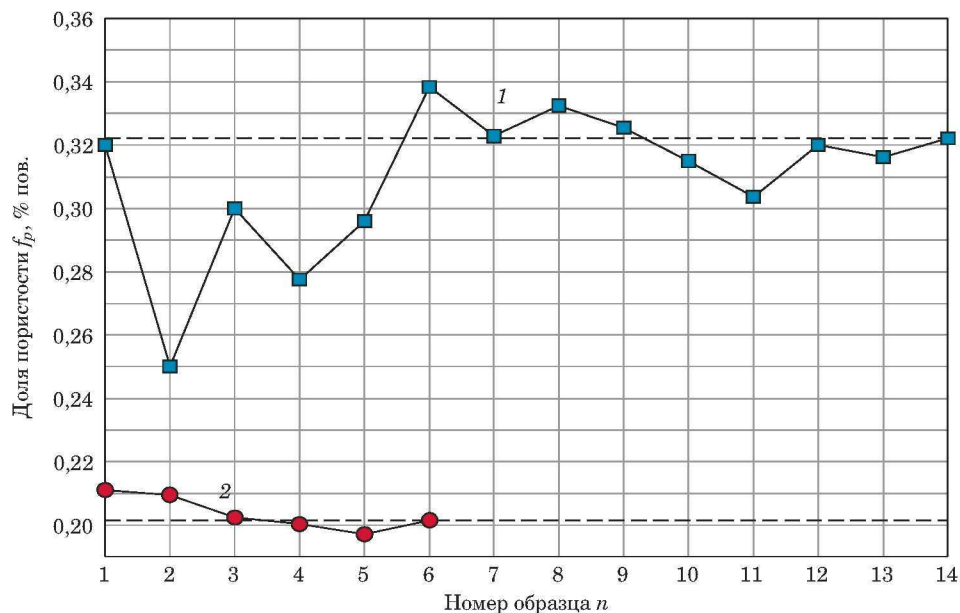


Рис. 5. Пористость образцов монокристаллов сплава CMSX-4, определенная методами оптической микроскопии (1) и СЭМ (2)

Fig. 5. Porosity of CMSX-4 single crystals measured by optical microscopy (1) and SEM (2)

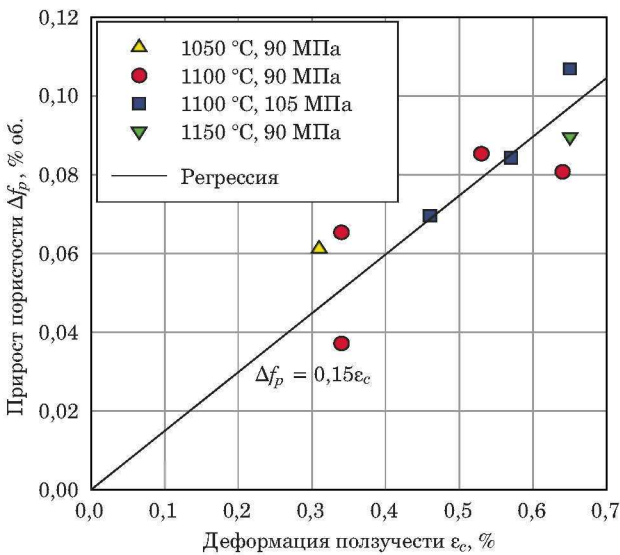


Рис. 6. Зависимость прироста пористости Δf_p в монокристаллах сплава CMSX-4 от деформации ползучести ε_c

Fig. 6. Dependence of the porosity increment Δf_p in CMSX-4 single crystals on creep deformation ε_c

рах 1050 – 1100 °С. Для измерения пористости из рабочей части каждого испытуемого образца изготавливали цилиндр диаметром 12 и длиной 45 мм. Пористость рассчитывали по формуле (1) путем сравнения величин плотности в деформированном и недеформированном состояниях.

На рис. 6 приведена зависимость прироста пористости в монокристаллах сплава CMSX-4 (метод Архимеда в воде) от деформации ползучести (1050 – 1150 °С).

Видно, что прирост пористости монокристаллических образцов мал (сотые доли процента), поэтому измерение статистически значимых величин Δf_p возможно лишь с использованием метода Архимеда (вода), статистическая ошибка которого составляет ±0,01 % об. Прослеживается явная корреляционная зависимость между величиной прироста пористости и накопленной деформацией ползучести. Согласно модели высокотемпературной ползучести [001] монокристаллов ЖНС наличие такой зависимости обусловлено переползанием дислокаций по межфазным гра-

Результаты измерения пористости в термообработанных монокристаллах сплава CMSX-4

The results of measuring the porosity in heat treated CMSX-4 single crystals

Производитель монокристаллов	Метод измерения	Среднее значение	Стандартное отклонение
Howmet Alcoa	Метод Архимеда, вода	0,20 % об.	±0,01 % об.
	Оптическая микроскопия	0,32 % пов.	±0,11 % пов.
	СЭМ	0,20 % пов.	±0,02 % пов.
	Томография	0,20 % об.	±0,03 % об.
DPC Bochum	Томография	0,17 % об.	±0,03 % об.

ницам [10]. В процессе ползучести монокристаллов ЖНС под действием растягивающей нагрузки, приложенной в направлении [001], в них формируется пластинчатая γ/γ' -структура (рафт-структура), ориентированная перпендикулярно оси нагружения. При деформации материала дислокации прижимаются к межфазной границе γ/γ' , а затем перемещаются вдоль нее. При таком движении экстраплоскости краевых дислокаций удлиняются за счет «вырывания» атомов из соседних узлов кристаллической решетки и перемещения их к краю экстраплоскости. При этом в узлах образуются вакансии, диффундирующие к малоугловым границам субзерен и скапливающиеся там в поры. Полученное значение корреляционного фактора ($\Delta f_p/\varepsilon_c = 0,15$) можно использовать для построения количественной модели данного процесса.

Заключение

Проведенные исследования применимости различных методов для определения объемной доли микропористости в монокристаллических ЖНС показали, что микропористость величиной около 0,2 % об. может быть с достаточной точностью измерена методами Архимеда, СЭМ и высокоэнергетической синхротронной рентгеновской томографии. Точность оптической микроскопии, напротив, недостаточна для данных измерений. Кроме того, в этом случае величина объемной доли пор оказывается завышенной. Наибольшую точность со статистической ошибкой около $\pm 0,01$ % об. дает метод Архимеда с использованием в качестве жидкости дистиллированной воды. С его помощью можно определять небольшие величины прироста пористости в процессе высокотемпературной ползучести (около нескольких сотых долей процента объема).

Финансирование

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00126).

ЛИТЕРАТУРА

1. Naze L., Maurel V., Eggeler G., et al. Nickel base single crystals across length scales. — Amsterdam: Elsevier, 2021. — 610 p.
2. Петрушин Н. В., Висик Е. М., Елютин Е. С. Усовершенствование состава и структуры литейного жаропрочного никелевого сплава с малой плотностью. Ч. 2 / Труды ВИАМ. 2021. Т. 97. № 3. С. 3 – 15. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-3-15
3. Петрушин Н. В., Висик Е. М., Елютин Е. С. Усовершенствование состава и структуры литейного жаропрочного никелевого сплава с малой плотностью. Ч. 2 / Труды ВИАМ. 2021. Т. 98. № 4. С. 3 – 15. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-3-15
4. Lecomte-Beckers J. Study of microporosity formation in nickel-base superalloys / Metall. Trans. A. 1988. Vol. 19. N 9. P. 2341 – 2348. DOI: 10.1007/BF02645058
5. Толорая В. Н., Зуев А. Г., Светлов И. Л. Влияние режимов направленной кристаллизации и термообработки на пористость в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов / Известия АН СССР. Металлы, 1991. № 5. С. 70 – 75.
6. Висик Е. М., Филонова Е. В., Ечин А. Б., Чабина Е. Б. Исследование влияния условий направленной кристаллизации на структуру литых лопаток из жаропрочных никелевых сплавов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 5. С. 34 – 41. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-5-34-41
7. Anton D. L., Giamei A. F. Porosity distribution and growth during homogenization in single crystals of a nickel-base superalloy / Mater. Sci. Eng. A. 1985. Vol. 76. P. 173 – 180. DOI: 10.1016/0025-5416(85)90091-6
8. Epishin A., Link T., Svetlov I., et al. Mechanism of porosity growth during homogenisation in single crystal nickel-based superalloys / Int. J. Mater. Res. 2013. Vol. 104. N 8. P. 776 – 782. DOI: 10.3139/146.110924
9. Comenda J., Henderson P. Growth of pores during the creep of a single crystal nickel-base superalloys / Scripta Mater. 1977. Vol. 37. N 1. P. 1821 – 1826.
10. Epishin A., Link T. Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses / Philos. Mag. 2004. Vol. 84. N 19. P. 1979 – 2000. DOI: 10.1080/14786430410001663240
11. le Graverend J.-B., Adrien J., Cormier J. Ex-situ X-ray tomography characterization of porosity during high-temperature creep in a Ni-based single-crystal superalloy: Toward understanding what is damage / Mater. Sci. Eng. A. 2017. Vol. 695. P. 367 – 378. DOI: 10.1016/j.msea.2017.03.083
12. Fullagar K., Broomfield R., Hulands M., et al. Aero engine test experience with CMSX-4® alloy single-crystal turbine blades / J. Eng. Gas Turbines Power. 1996. Vol. 118. N 2. P. 380 – 388. DOI: 10.1115/1.2816600
13. Epishin A., Link T., Fedelich B., et al. Hot isostatic pressing of single-crystal nickel-base superalloys: mechanism of pore closure and effect on mechanical properties / MATEC Web Conf. 2014. Vol. 14. 08003. DOI: 10.1051/mateconf/20141408003
14. Touratier F., Viguier B., Siret C., et al. Dislocation mechanisms during high temperature creep experiments on MC2 alloy / Adv. Mater. Res. 2011. Vol. 278. P. 7 – 12. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.7
15. Jacques A., Trehorel R., Schenk T. High-temperature dislocation climb in the γ' rafts of single-crystal superalloys: the hypothesis of a control by dislocation entry into the rafts / Metall. Mater. Trans. A. 2018. Vol. 49. P. 4110 – 4125. DOI: 10.1007/s11661-018-4770-5
16. Гаузнер С. И., Кивилис С. С., Осокина А. П., Павловский А. Н. Измерение массы, объема и плотности. — М.: Изд-во стандартов, 1972. — 623 с.
17. Stock S. R. MicroComputed Tomography Methodology and Application. — CRC Press, 2022. — 392 p.
18. Camin B., Hansen L. In situ 3D- μ -tomography on particle-reinforced light metal matrix composite materials under creep conditions / Metals. 2020. Vol. 10. N 8. P. 1034. DOI: 10.3390/met10081034
19. Epishin A., Camin B., Hansen L., et al. Synchrotron sub- μ X-ray tomography of Kirkendall porosity in a diffusion couple of nickel-base superalloy and nickel after annealing at 1250°C / Adv. Eng. Mater. 2021. Vol. 23. N 4. 2001220. DOI: 10.1002/adem.202001220
20. Harris K., Erickson G., Sikkenga S., et al. Development of two rhenium containing superalloys for single crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines / J. Mater. Eng. Perform. 1993. Vol. 4. N 2. P. 481 – 487. DOI: 10.1007/BF02661730
21. Светлов И. Л., Кулешова Е. А., Монастырский В. П. и др. Влияние направленной кристаллизации на фазовый состав и дисперсность структуры никелевых сплавов / Известия АН СССР. Металлы. 1990. № 1. С. 86 – 93.
22. Гарбер Р. И., Коган В. С., Поляков Л. М. Рост и растворение пор в кристаллах / ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 6. С. 1364 – 1368.

23. Schmidt R. L., Randall J. C., Clever H. L. The surface tension and density of binary hydrocarbon mixtures: benzene-*n*-hexane and benzene-*n*-dodecane / *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70. P. 3912 – 3916. DOI: 10.1021/j100884a027
 24. Jang G. M., Kim N. I. Surface tension, light absorbance, and effective viscosity of single droplets of water-emulsified *n*-decane, *n*-dodecane, and *n*-hexadecane / *Fuel*. 2019. Vol. 240. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.138
 25. Speight J. G. The properties of water. — Oxford: Butterworth-Heinemann, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-803810-9.00002-4
 26. Tanaka M., Girard G., Davis R., et al. Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports / *Metrologia*. 2001. Vol. 38. P. 301 – 309.
 27. Khasanshin T. S., Shechamialiou A. P., Poddubskij O. G. Thermodynamic Properties of Heavy *n*-Alkanes in the Liquid State: *n*-Dodecane. / *Int. J. Thermophys.* 2003. Vol. 24. P. 1277 – 1289. DOI: 10.1023/A:1026199017598
- ## REFERENCES
1. Naze L., Maurel V., Eggeler G., et al. Nickel base single crystals across length scales. — Amsterdam: Elsevier, 2021. — 610 p.
 2. Petrushin N. V., Visik E. M., Elyutin E. S. Improvement of the chemical composition and structure of castable nickel-based superalloy with low density. Part 1 / *Tr. VIAM*. 2021. Vol. 97. N 3 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-3-15
 3. Petrushin N. V., Visik E. M., Elyutin E. S. Improvement of the chemical composition and structure of castable nickel-based superalloy with low density. Part 2. / *Tr. VIAM*. 2021. Vol. 98. N 4. P. 3 – 15 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-3-15
 4. Lecomte-Beckers J. Study of microporosity formation in nickel-base superalloys / *Metall. Trans.* A. 1988. Vol. 19. N 9. P. 2341 – 2348. DOI: 10.1007/BF02645058
 5. Toloraya V. N., Zuev A. G., Svetlov I. L. Effect of conditions of directed solidification and heat treatment on porosity in creep resistant nickel alloy single crystals / *Izv. AN SSSR. Metall.* 1991. N 5. P. 70 – 75 [in Russian].
 6. Visik E. M., Filonova E. V., Echin A. B., Chabina E. B. The effect of conditions of directional crystallization on the structure of cast blades made of nickel superalloys / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2022. Vol. 88. N 5. P. 34 – 41 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-5-34-41
 7. Anton D. L., Giamei A. F. Porosity distribution and growth during homogenization in single crystals of a Nickel-base superalloy / *Mater. Sci. Eng. A*. 1985. Vol. 76. P. 173 – 180. DOI: 10.1016/0025-5416(85)90091-6
 8. Epishin A., Link T., Svetlov I., et al. Mechanism of porosity growth during homogenisation in single crystal nickel-based superalloys / *Int. J. Mater. Res.* 2013. Vol. 104. N 8. P. 776 – 782. DOI: 10.3139/146.110924
 9. Comenda J., Henderson P. Growth of pores during the creep of a single crystal nickel-base superalloys / *Scripta Mater.* 1977. Vol. 37. N 1. P. 1821 – 1826.
 10. Epishin A., Link T. Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses / *Philos. Mag.* 2004. Vol. 84. N 19. P. 1979 – 2000. DOI: 10.1080/14786430410001663240
 11. le Graverend J.-B., Adrien J., Cormier J. Ex-situ X-ray tomography characterization of porosity during high-temperature creep in a Ni-based single-crystal superalloy: Toward understanding what is damage / *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 695. P. 367 – 378. DOI: 10.1016/j.msea.2017.03.083
 12. Fullagar K., Broomfield R., Hulands M., et al. Aero engine test experience with CMSX-4® alloy single-crystal turbine blades / *J. Eng. Gas Turbines Power*. 1996. Vol. 118. N 2. P. 380 – 388. DOI: 10.1115/1.2816600
 13. Epishin A., Link T., Fedelich B., et al. Hot isostatic pressing of single-crystal nickel-base superalloys: mechanism of pore closure and effect on mechanical properties / *MATEC Web Conf.* 2014. Vol. 14. 08003. DOI: 10.1051/mateconf/20141408003
 14. Touratier F., Vignier B., Siret C., et al. Dislocation mechanisms during high temperature creep experiments on MC2 alloy / *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 278. P. 7 – 12. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.7
 15. Jacques A., Trehorel R., Schenk T. High-temperature dislocation climb in the γ' rafts of single-crystal superalloys: the hypothesis of a control by dislocation entry into the rafts / *Metall. Mater. Trans. A*. 2018. Vol. 49. P. 4110 – 4125. DOI: 10.1007/s11661-018-4770-5
 16. Gauzner S. I., Kivilis S. S., Osokina A. P., Pavlovskii A. N. Measurement of mass, volume, and density. — Moscow: Izd. standartov, 1972. — 623 p. [in Russian].
 17. Stock S. R. MicroComputed Tomography Methodology and Application. — CRC Press, 2022. — 392 p.
 18. Camin B., Hansen L. In situ 3D-μ-tomography on particle-reinforced light metal matrix composite materials under creep conditions / *Metals*. 2020. Vol. 10. N 8. P. 1034. DOI: 10.3390/met10081034
 19. Epishin A., Camin B., Hansen L., et al. Synchrotron sub-μ X-ray tomography of Kirkendall porosity in a diffusion couple of nickel-base superalloy and nickel after annealing at 1250°C / *Adv. Eng. Mater.* 2021. Vol. 23. N 4. 2001220. DOI: 10.1002/adem.202001220
 20. Harris K., Erickson G., Sikkenga S., et al. Development of two rhenium containing superalloys for single crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines / *J. Mater. Eng. Perform.* 1993. Vol. 4. N 2. P. 481 – 487. DOI: 10.1007/BF02661730
 21. Svetlov I. L., Kuleshova E. A., Monastyrsky V. P., et al. The influence of directional solidification on the phase composition and disperse structure of nickel base alloys / *Izv. AN SSSR. Metall.* 1991. N 1. P. 86 – 93 [in Russian].
 22. Garber R. I., Kogan V. S., Polyakov L. M. Growth and dissolution of pores in crystals / *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* 1958. Vol. 35. N 6. P. 1364 – 1368 [in Russian].
 23. Schmidt R. L., Randall J. C., Clever H. L. The surface tension and density of binary hydrocarbon mixtures: benzene-*n*-hexane and benzene-*n*-dodecane / *J. Phys. Chem.* 1966. Vol. 70. P. 3912 – 3916. DOI: 10.1021/j100884a027
 24. Jang G. M., Kim N. I. Surface tension, light absorbance, and effective viscosity of single droplets of water-emulsified *n*-decane, *n*-dodecane, and *n*-hexadecane / *Fuel*. 2019. Vol. 240. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.138
 25. Speight J. G. The properties of water. — Oxford: Butterworth-Heinemann, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-803810-9.00002-4
 26. Tanaka M., Girard G., Davis R., et al. Recommended table for the density of water between 0°C and 40°C based on recent experimental reports / *Metrologia*. 2001. Vol. 38. P. 301 – 309.
 27. Khasanshin T. S., Shechamialiou A. P., Poddubskij O. G. Thermodynamic Properties of Heavy *n*-Alkanes in the Liquid State: *n*-Dodecane. / *Int. J. Thermophys.* 2003. Vol. 24. P. 1277 – 1289. DOI: 10.1023/A:1026199017598

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-41-45>

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ОБРАЗЦОМ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

© Михаил Викторович Кудряшов*, Николай Викторович Сомов

Университет Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23;

*e-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru

*Статья поступила 24 мая 2022 г. Поступила после доработки 10 июня 2022 г.
Принята к публикации 9 августа 2022 г.*

При исследовании поглощения рентгеновского излучения, как правило, предполагают, что линейный коэффициент поглощения постоянен во всем объеме исследуемого образца. Однако он может меняться в различных частях кристалла, например, вследствие дефектов, неоднородного вхождения примесных и допирующих элементов. В работе представлены результаты исследования особенностей поглощения рентгеновского излучения кристаллическим образцом сферической формы в предположении, что коэффициент поглощения описывается некоей функцией координат. Предложены методы коррекции дифракционных данных для подобных кристаллов и численного расчета поправок на поглощение для интенсивностей рефлексов. Показано, что неоднородность поглощения в сферическом образце может оказывать существенное влияние на интенсивность рефлексов, регистрируемых при проведении дифракционного эксперимента в рамках рентгеноструктурного анализа (РСА). Установлено, что коэффициент ослабления дифрагированного пучка зависит от направления градиента коэффициента поглощения. Полученные результаты могут быть использованы при проведении прецизионного РСА кристаллов некоторых твердых растворов. Результаты моделирования поглощения рентгеновского излучения образцами с разными законами изменения могут применяться при выявлении образцов с неоднородным составом.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ монокристаллов; неоднородное поглощение рентгеновского излучения; поправка на поглощение.

STUDY OF THE INHOMOGENEOUS ABSORPTION OF X-RAY RADIATION BY A SPHERICAL CRYSTAL SAMPLE

© Mikhail V. Kudryashov*, Nikolay V. Somov

Lobachevsky University, 23, pr. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603022, Russia; *e-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru

Received May 24, 2022. Revised June 10, 2022. Accepted August 9, 2022.

When studying the absorption of X-rays, that the linear absorption coefficient is usually assumed constant throughout the entire volume of the sample under study. However, it can vary in different parts of the crystal, e.g., due to defects present or inhomogeneous inclusion of impurity and doping elements. The results of studying the features of X-ray absorption by a spherical crystalline sample under an assumption that the absorption coefficient is described by a certain function of coordinates are presented. Methods for correcting the diffraction data for such crystals, as well as numerical calculations of the absorption corrections for reflection intensities are proposed. It is shown that the inhomogeneity of absorption in a spherical sample can have a significant effect on the intensity of reflections recorded during a diffraction experiment in the framework of X-ray diffraction analysis (XRD). It is revealed that the attenuation coefficient of a diffracted beam depends on the direction of the absorption coefficient gradient. The results obtained can be used in precision X-ray diffraction analysis of the crystals of some solid solutions. The results of modeling the absorption of X-ray radiation by the samples with different laws of change in the absorption coefficient can be used to identify samples with an inhomogeneous composition.

Keywords: X-ray diffraction analysis of single crystals; inhomogeneous X-ray radiation absorption; correction for absorption.

Введение

Регистрируемая в ходе рентгеноструктурного испытания интенсивность дифракционного мак-

симула зависит от такого фактора, как поглощение веществом рентгеновского излучения. Наиболее применяемые в настоящее время методы

исследования поглощения рентгеновского излучения предполагают, что линейный коэффициент поглощения μ постоянен во всем объеме образца. Уменьшение интенсивности рентгеновского луча в таком случае будет определяться фактором ослабления [1]

$$A = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu(r_1 + r_2)) dV, \quad (1)$$

где r_1 , r_2 — пути, пройденные падающим и дифрагированным лучами; V — облучаемый объем кристалла.

Методы учета поглощения излучения отличаются главным образом подходами к вычислению интеграла и условно разделяются на три основных группы [1 – 7]:

1. Аналитические (для ограниченных кристаллов проводится разбиение облучаемого объема на многогранники; для каждой вершины многогранника вычисляется сумма длин путей до каждой грани и умножается на коэффициент поглощения μ).

2. Численные (основу этих методов составляют численные методы вычисления интегралов: методы Гаусса, Монте-Карло и др.).

3. Эмпирические и полумэмпирические (данные методы предполагают определение фактора поглощения на основе результатов сканирования каждого рефлекса с различных азимутальных направлений).

Однако коэффициент μ может меняться в различных частях реального кристалла. Это может быть обусловлено дефектами, неоднородным вхождением примесных и допирующих элементов, а также другими факторами, создающими неоднородность поглощения в процессе роста.

Зачастую неоднородное вхождение примеси наблюдается в кристаллах твердых растворов, которые находят широкое практическое применение, например, в оптике как лазерные, нелинейно-оптические материалы, в ИК-оптике, в микро-, нано- и оптоэлектронике, при создании гетероструктур [8 – 12].

Поэтому рентгеноструктурный анализ (РСА) таких материалов может быть осложнен некорректным учетом неоднородного поглощения исследуемого образца.

Цель работы — исследование влияния неоднородного поглощения на данные рентгеновской дифракции и разработка методов учета поглощения рентгеновского излучения неоднородным кристаллическим образцом.

Расчет поправки на поглощение для неоднородно поглощающего образца сферической формы

Рассмотрим кристаллический образец сферической формы с коэффициентом поглощения, функционально зависящим от координат $\mu(r)$. Выражение (1) в этом случае примет вид

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp \left[-\int_{r_1} \mu(r) dr - \int_{r_2} \mu(r) dr \right] dV, \quad (2)$$

где r_1 , r_2 — пути, пройденные лучом до и после отражения.

Для численного вычисления интеграла (2) разобьем пространство кристалла регулярной сеткой с шагом Δr (рис. 1). Направления линий сетки совпадают с направлениями падающего и дифрагированного лучей, заданных единичными векторами s_0 и s_1 соответственно.

Каждый узел сетки с координатами r_i — точка отражения и центр в элементарном объеме ΔV , в котором коэффициент поглощения считается постоянным и задается значением функции $\mu(r)$.

Потери интенсивности луча до отражения i -м элементарным объемом (ΔA_{1i}) и после отражения (ΔA_{2i}) будут определяться как

$$\Delta A_{1i} = \exp \left[-\int_{r_{1i}} \mu(r) dr \right], \quad (3)$$

$$\Delta A_{2i} = \exp \left[-\int_{r_{2i}} \mu(r) dr \right]. \quad (4)$$

Интегралы в выражениях (3) и (4) удобно вычислять численно, например, методом Симпсона [13], по узлам, через которые проходит луч.

Учитывая (3) и (4), приближенное значение фактора поглощения A может быть вычислено следующим образом:

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta A_{1i} \Delta A_{2i}, \quad (5)$$

(суммирование ведется по n узлам сетки, принадлежащим объему образца).

На практике для коррекции данных рентгенодифракционного эксперимента принято использовать величину поправки на поглощение A^* , численно равную обратному значению фактора поглощения

$$A^* = 1/A. \quad (6)$$

Величину A^* вычисляют для каждого измеренного рефлекса.

Обсуждение результатов моделирования

Коэффициент поглощения μ в кристалле может существенно меняться в зависимости от локального химического состава образца. Так, для системы KCl – KBr он может меняться в пределах от 4 до 16 мм^{-1} (MoK α -излучение, $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) [14, 15].

Рассмотрим модельный образец сферической формы, в объеме которого коэффициент поглощения линейно меняется в определенном направлении. На практике такая ситуация может возникнуть при послойном росте кристалла из раствора или расплава. В рассматриваемой модели луч падает под углом θ к оси z (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты расчетов поправок на поглощение A^* , полученных для сферических образцов с линейным и квадратичным законами изменения коэффициента поглощения. Расчеты выполняли для сферического образца (радиус $R = 0,2 \text{ мм}$, шаг разбиения сетки $\Delta r = 5 \text{ мкм}$) по 512 000 узлам сетки в объеме кристалла. Коэффициент поглощения в образце линейно менялся в пределах от 4 до 16 мм^{-1} .

Зависимости $A_x^*(\theta)$, $A_y^*(\theta)$, $A_z^*(\theta)$ соответствуют направлениям градиента $\mu(r)$ вдоль осей x , y , z соответственно (см. рис. 1). Зависимость $A_{\text{mean}}^*(\theta)$ построена для однородного образца с $\mu_{\text{mean}} = 10 \text{ мм}^{-1}$, что примерно соответствует коэффициенту поглощения для кристалла KJ (MoK α -излучение) [14, 15]. В случае квадратичного закона изменения величина μ менялась вдоль выбранного направления с минимумом в центре образца.

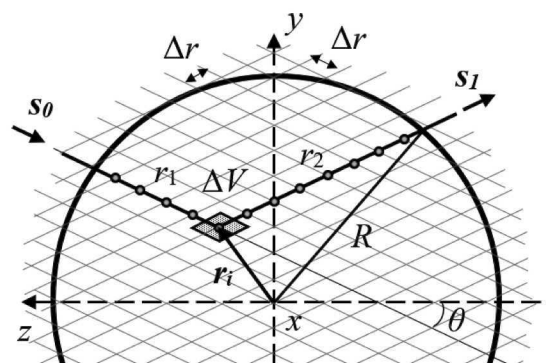


Рис. 1. Схема разбиения объема сферического образца регулярной сеткой

Fig. 1. Scheme of segmentation of the volume of a spherical sample by a regular grid

Видно, что для всех направлений градиента $\mu(r)$ величина поправки на поглощение монотонно уменьшается с ростом θ .

При линейном законе зависимость $A_z^*(\theta)$ при малых θ практически совпадает с $A_{\text{сред}}^*(\theta)$, а при больших θ — с $A_x^*(\theta)$. Кривая $A_y^*(\theta)$ проходит ниже кривой, построенной для однородного образца. Вследствие этого значения структурного фактора при обработке данных дифракционного эксперимента стандартными программами учета поглощения для сферического образца будут завышены [1].

При квадратичном законе зависимости $A_x^*(\theta)$ и $A_z^*(\theta)$ практически совпадают. Кривая $A_y^*(\theta)$ в отличие от случая образца с линейным законом располагается выше кривых $A_x^*(\theta)$ и $A_z^*(\theta)$ в диапазоне углов $15 - 90^\circ$ и имеет отличительную выпуклость вверх.

Относительное отклонение поправки на поглощение A^* для неоднородного образца от ана-

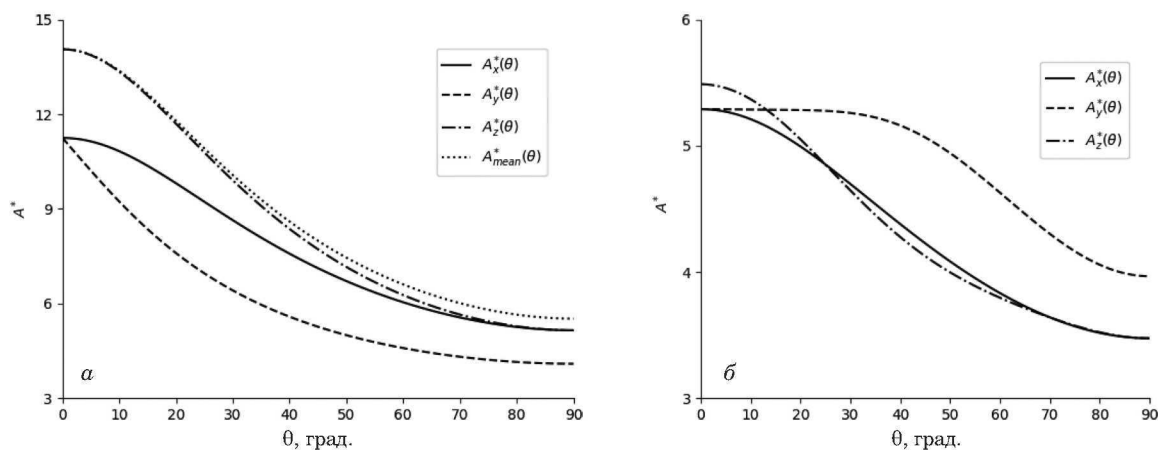


Рис. 2. Зависимости поправки на поглощение A^* от угла θ для сферических образцов с линейным (а) и квадратичным (б) законами изменения коэффициента поглощения μ

Fig. 2. Dependences of the absorption correction A^* on the angle θ for spherical samples with a linear (a) and quadratic (b) law of change in the absorption coefficient μ

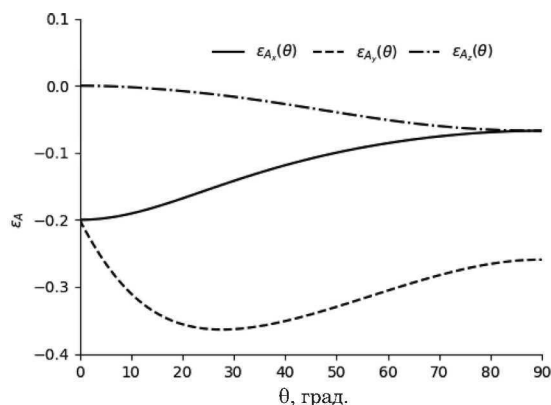


Рис. 3. Относительное отклонение ε_A поправки на поглощение для образцов с линейным законом изменения коэффициента поглощения и различным направлением градиента $\mu(\mathbf{r})$

Fig. 3. Relative deviation ε_A of the absorption correction for samples with a linear law of change in the absorption coefficient and a different direction of the gradient $\mu(\mathbf{r})$

логичной величины A_{mean}^* , рассчитанной стандартными методами, составит

$$\varepsilon_A = \frac{A^* - A_{\text{mean}}^*}{A_{\text{mean}}^*}. \quad (7)$$

Величина ε_A принимает нулевое значение в случае, если стандартная методика учета поглощения дает верный результат. Значимо отличные от нуля значения ε_A свидетельствуют о некорректном учете поглощения по стандартным методикам.

На рис. 3 приведены зависимости ε_A , построенные для образцов с линейным законом изменения коэффициента поглощения и различными направлениями градиента $\mu(\mathbf{r})$.

Видно, что для всех образцов величина ε_A отрицательная. Это показывает, что при коррекции интенсивности рефлексов стандартными методами величины структурных факторов для данных образцов будут существенно завышены. Так, например, для градиента, направленного по оси u , отклонение величины структурного фактора будет составлять до 37 % от истинного значения.

Рассмотрим численный метод учета поглощения рентгеновского излучения неоднородным образцом сферической формы. Отметим, что для проведения коррекции на поглощение все рефлексы, полученные в ходе эксперимента, сортировались по группам симметрично эквивалентных.

Допустим, что коэффициент поглощения в объеме образца описывается функцией $\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, где $\mathbf{p} = \{p_1, p_2, p_3, \dots, p_l\}$ — вектор уточняемых параметров. Тогда функция для поиска опти-

мальных параметров при использовании нелинейного метода наименьших квадратов

$$Q(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} \left[A_{ij}^* - \frac{\langle |F|_{ij}^2 \rangle_i}{|F|_{ij}^2} \right]^2, \quad (8)$$

где $A_{ij}^* = A_{ij}^*(\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r}), s_0, s_1)$ — расчетная поправка на поглощение для j -го рефлекса i -й группы симметрично эквивалентных рефлексов; s_0, s_1 — векторы падающего и отраженного пучков.

Заметим, что оптимизация (8) необходима для различных видов функций $\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r})$: линейной, квадратичной и др.

На основе анализа параметров модели и статистических характеристик можно будет сделать вывод о законе неоднородного поглощения в образце и провести необходимую корректировку экспериментальных данных.

Заключение

Проведенные исследования показали, что неоднородное распределение поглощающей способности в объеме кристалла может существенно влиять на интенсивность рентгеновского излучения, регистрируемого при РСА. По полученным расчетным зависимостям $A^*(\theta)$ можно определить вид функции $\mu(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ исследуемого образца.

Отметим, что предлагаемый алгоритм обработки требует апробации на дифракционных данных, полученных на образцах с известным законом изменения линейного коэффициента поглощения.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания № 0729-2020-0058.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maslen E. N. X-ray absorption / International Tables for Crystallography. 2004. Vol. C. Sect. 6.3. P. 599 – 608. DOI: 10.1107/97809553602060000103
2. Hu H.-C., Yang C., Zhao K. Absorption correction A^* for cylindrical and spherical samples with extended range and high accuracy calculated by the Thorkildsen and Larsen analytical method / Acta Cryst. 2012. Vol. A68. P. 778 – 779. DOI: 10.1107/S0108767312039505
3. Дудка А. П. Структурный анализ по редуцированным данным. VI. Новый метод уточнения параметров модели, описывающей поглощение излучения монокристаллическим образцом / Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 1148 – 1152.
4. Blessing R. H. An Empirical correction for absorption anisotropy / Acta Cryst. 1995. Vol. A51 P. 33 – 38. DOI: 10.1107/S0108767394005726
5. Schutt C. E., Evans P. R. Relative absorption correction for rotation film data / Acta Cryst. 1985. Vol. A41 P. 568 – 570. DOI: 10.1107/S0108767385001234
6. Parkin S., Moezzi B., Hope H. XABS2: an empirical absorption correction program / Journal of Applied Crystallography. 1995. Vol. 28. P. 53 – 56. DOI: 10.1107/S0021889894009428

7. **Leal R., Teixeira S., Rey V., et al.** Absorption correction based on a three-dimensional model reconstruction from visual images / *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41. P. 729 – 737. DOI: 10.1107/S0021889808011898
8. **Бабичев А. В., Гладышев А. Г., Дюделев В. В. и др.** Гетероструктуры квантово-каскадных лазеров спектрального диапазона 4,6 μm для реализации непрерывного режима генерации / *Письма в журнал технической физики*. 2020. Т. 46. № 9. С. 35 – 38. DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49371.18243
9. **Базовкин В. М., Дворецкий С. А., Зверев А. В. и др.** Кремниевые интегральные микросхемы считывания для ИК-фотоприемных устройств на основе твердых растворов кадмий-ртуть-теллур / *Техника радиосвязи*. 2019. № 1. С. 88 – 102. DOI: 10.33286/2075-8693-2019-40-88-102
10. **Кировская И. А., Черноус Н. В., Миронова Е. В., Эккерт А. О.** Твердые растворы гетеросистемы InSb — ZnS — первичные преобразователи полупроводниковых сенсоров / *Омский научный вестник*. 2021. № 5. С. 68 – 73. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-179-68-73
11. **Салимгареев Д. Д., Южакова А. А., Львов А. Е. и др.** Кристаллы системы AgBr — AgI для изготовления инфракрасных световодов / *Фотон-экспресс*. 2021. № 6. С. 79 – 80. DOI: 10.24412/2308-6920-2021-6-78-79
12. **Айдаралиев М., Зотова Н., Карандашев С. и др.** Изопериодные структуры GaInPAsSb/InAs для приборов инфракрасной оптоэлектроники / *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36. № 8. С. 1010 – 1015.
13. **Карпов М. Г., Шарейко В. В.** Использование метода Симпсона для вычисления определенного интеграла / *Некоторые вопросы анализа, алгебры, геометрии и математического образования*. 2020. № 10. С. 89 – 90.
14. **Creagh D. C., Hubbell J. H.** X-ray absorption (or attenuation) coefficients / *International Tables for Crystallography*. 2004. Vol. C. Sect. 4. 2. 4. P. 220 – 229. DOI: 10.1107/97809553602060000103
15. **Hari Babu V., Subba Rao U. V.** Growth and characterization of alkali halide mixed crystals / *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1984. Vol. 8. N 3. P. 189 – 260. DOI: 10.1016/0146-3535(84)90002-9
- absorption of radiation by a single-crystal specimen / *Crystallography Reports*. 2005. Vol. 50. N 6. P. 1068 – 1072. DOI: 10.1134/1.2132419
4. **Blessing R. H.** An Empirical correction for absorption anisotropy / *Acta Cryst.* 1995. Vol. A51 P. 33 – 38. DOI: 10.1107/S0108767394005726
5. **Schutt C. E., Evans P. R.** Relative absorption correction for rotation film data / *Acta Cryst.* 1985. Vol. A41 P. 568 – 570. DOI: 10.1107/S0108767385001234
6. **Parkin S., Moezzi B., Hope H.** XABS2: an empirical absorption correction program / *Journal of Applied Crystallography*. 1995. Vol. 28. P. 53 – 56. DOI: 10.1107/S0021889894009428
7. **Leal R., Teixeira S., Rey V., et al.** Absorption correction based on a three-dimensional model reconstruction from visual images / *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41. P. 729 – 737. DOI: 10.1107/S0021889808011898
8. **Babichev A. V., Gladyshev A. G., Dyudelev V. V., et al.** Heterostructures of quantum-cascade lasers in the 4.6 μm spectral range for realizing cw generation / *Letters to the Pis'ma Zh. Tekhn. Fiz.* 2020. Vol. 46. N 9. P. 35 – 38 [in Russian]. DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49371.18243
9. **Bazovkin V. M., Dvoretzky S. A., Zverev A. V., et al.** Silicon readout integrated circuits for IR photodetectors based on cadmium-mercury-tellurium solid solutions / *Tekhn. Radiosvyazi*. 2019. N 1. P. 88 – 102 [in Russian]. DOI: 10.33286/2075-8693-2019-40-88-102
10. **Kirovskaya I. A., Chernous N. V., Mironova E. V., Ékkert A. O.** Solid solutions of the InSb — ZnS heterosystem as primary converters of semiconductor sensors / *Omsk. Nauch. Vestn.* 2021. N 5. P. 68 – 73 [in Russian]. DOI: 10.25206/1813-8225-2021-179-68-73
11. **Salimgareev D. D., Yuzhakova A. A., Lvov A. E., et al.** Crystals of the AgBr — AgI system for the manufacture of infrared light guides / *Foton-ékspress*. 2021. N 6. P. 79 – 80 [in Russian]. DOI: 10.24412/2308-6920-2021-6-78-79
12. **Aidaraliev M., Zotova N., Karandashev S., et al.** GaInPAsSb/InAs isoperiodic structures for infrared optoelectronic devices / *Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov*. 2002. Vol. 36. N 8. P. 1010 – 1015 [in Russian].
13. **Karpov M. G., Shareiko V. V.** Using the Simpson method to calculate a definite integral / *Some question of analysis, algebra, geometry and mathematical education*. 2020. N 10. P. 89 – 90 [in Russian].
14. **Creagh D. C., Hubbell J. H.** X-ray absorption (or attenuation) coefficients / *International Tables for Crystallography*. 2004. Vol. C. Sect. 4. 2. 4. P. 220 – 229. DOI: 10.1107/97809553602060000103
15. **Hari Babu V., Subba Rao U. V.** Growth and characterization of alkali halide mixed crystals / *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1984. Vol. 8. N 3. P. 189 – 260. DOI: 10.1016/0146-3535(84)90002-9

REFERENCES

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-46-54>

ЛОКАЛЬНОЕ ИНДЕНТИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА УСТАЛОСТНОЙ ТРЕЩИНЫ

© Александр Андреевич Федоров, Игорь Александрович Разумовский*,
Юрий Григорьевич Матвиенко

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., д. 4;

*e-mail: murza45@gmail.com

Статья поступила 1 апреля 2022 г. Поступила после доработки 25 мая 2022 г.

Принята к публикации 29 июня 2022 г.

Исследована возможность существенного уменьшения скорости роста усталостной трещины путем создания в окрестности ее вершины локального поля остаточных напряжений, возникающих вследствие внедрения сферического индентора. Разработаны методика и алгоритм программы (в ПК ANSYS) для численного моделирования в трехмерной постановке процесса усталостного роста трещины в поле остаточных напряжений. С учетом перспектив развития методики применительно к использованию динамического индентирования в макросе использован решатель ANSYS Explicit STR, полностью интегрированный в расчетный модуль. На первом этапе расчета программа позволяет на основе решения упругопластической задачи определять поля остаточных напряжений (ОН), возникающих при индентировании окрестности вершины трещины исследуемого объекта; на втором этапе — проводить численное моделирование процесса усталостного роста трещины. Рассмотрены вопросы влияния параметров индентирования (величины усилия, приложенного к индентору, зоны локализации точки индентирования, условий закрепления) на скорость роста трещины. Обоснованы способы существенного уменьшения скорости роста трещины, основанные на многократном предварительном индентировании. С использованием разработанной программы решена серия задач о влиянии различных типов нагружений и закреплений на скорость роста усталостной трещины в пластине со сквозной трещиной. Показано, что для создания в окрестности вершины трещины поля остаточных напряжений, обеспечивающих существенное снижение скорости роста трещины, можно использовать одностороннее индентирование установленных на опорную поверхность тонкостенных объектов с трещинами, что существенно упрощает практическое применение методики. Установлено, что при многократном индентировании вдоль линии распространения трещины скорость роста усталостной трещины существенно ниже, чем при использовании единственного индентора.

Ключевые слова: усталостный рост трещины; остаточные напряжения; индентирование; численное моделирование.

LOCAL INDENTATION AS METHOD OF REDUCING FATIGUE CRACK GROWTH RATE

© Alexandr A. Fedorov*, Igor A. Razumovskii, Yuri G. Matvienko

Mechanical Engineering Research Institute of RAS, 4, Maly Kharitonievskii per., Moscow, 101990, Russia;

*e-mail: murza45@gmail.com

Received April 1, 2022. Revised May 25, 2022. Accepted June 29, 2022.

The possibility of a significant decrease in the growth rate of a fatigue crack is studied. The goal can be attained by creating a local field of residual stresses near the crack tip which arises due to the indentation of a spherical indenter. A methodology and program algorithm (in ANSYS) have been developed for numerical simulation of the problem in a three-dimensional formulation of the process of fatigue crack growth in the field of residual stresses. Considering the prospects of developing the technique with regard to the use of dynamic indentation, the ANSYS Explicit STR solver fully integrated into the calculation module was used in the macro. Proceeding from the solution of the elastoplastic problem the program provides determination of the fields of residual stresses (RS) at the first stage of the calculation and numerical simulation of the fatigue crack growth on the second stage. The effect of the indentation parameters (magnitude

of the force applied to the indenter and the location of the indentation point, conditions of fixing) on the crack growth rate is considered. Methods for a significant reduction in the crack growth rate based on multiple preliminary indentation are substantiated. Using the developed program, we managed to solve a series of problems regarding the effect of different types of loading and fastenings on the growth rate of a fatigue crack in a plate with a through crack. The use of one-sided indentation of thin-walled objects with cracks, which are installed on the support surface, greatly simplifies the practical application of the technique for creating a residual stress field in the vicinity of the crack tip. It is shown that with multiple indentation along the crack propagation line, the fatigue crack growth rate is significantly lower than that when using a single indenter.

Keywords: fatigue crack growth; residual stresses; indentation; numerical simulation.

Введение

Локальное индентирование с регистрацией зависимости от нагрузки перемещения индентора или размера и формы пятна контакта после разгрузки получило признание как эффективный метод оценки механических характеристик материала (твердости, модуля упругости, предела текучести, временного сопротивления и др.) как в лабораторных, так и натурных условиях [1 – 11]. Причем можно применять и динамическое (кинематическое) индентирование [1, 9, 11].

В ряде публикаций на основе результатов экспериментальных исследований показано, что индентирование зоны вершины трещины сферическим индентором [12, 13] или кольцевым пуассоном [14] может привести к существенному (в несколько раз) снижению скорости роста трещины при циклических нагрузках вследствие влияния поля возникающих остаточных напряжений (ОН). С учетом данного обстоятельства представляет практический интерес разработка программы для численного моделирования, которое позволит выбирать оптимальные параметры индентирования (размеры индентора, усилие индентирования P или возникающие вследствие индентирования максимальные остаточные перемещения $w_{\text{ост}}^{\text{max}}$, а также зоны локализации точки индентирования) в зависимости от механических характеристик материала и геометрии исследуемого объекта, а также уровня и характера усталостного нагружения. Программа должна включать два основных блока: программу, предназначенную для расчета трехмерного поля остаточных напряжений (ОН) в исследуемом объекте с трещиной, возникающего вследствие внедрения индентора; программу расчета усталостного роста пространственной трещины под действием циклической нагрузки.

В статье изложены основные положения разработанной программы, позволяющей проводить расчеты соответствующих задач как при симметричном, так и несимметричном относительно поверхностей плоской пространственной трещины расположении точек локализации индентора. Очевидно, что во втором случае индентирование будет приводить к повороту траектории развития трещины. Приведены примеры применения про-

граммы для оценки возможностей использования локального индентирования для управления процессом развития усталостной трещины.

Методика и алгоритмы программы (в среде ANSYS) для численного моделирования усталостного роста трещины

Для численного моделирования влияния локального индентирования на процесс циклического роста трещины разработан специализированный макрос в программном комплексе (ПК) ANSYS. С учетом перспектив развития методики применительно к динамическому индентированию в макросе использован решатель ANSYS Explicit STR, полностью интегрированный в унифицированный расчетный модуль Workbench Mechanical. На первом этапе расчета макрос позволяет определять поля остаточных напряжений (ОН), возникающих при индентировании окрестности вершины трещины исследуемого объекта, на втором этапе — проводить численное моделирование процесса усталостного роста трещины. При «соединении» указанных двух расчетов они объединяются в один, в котором существуют общие разделы — Mesh (КЭ-сетка), Fracture (трещины) и др.

Расчет полей остаточных напряжений. Рассмотрена задача о статическом внедрении сферического индентора в вершину трещины в плоском образце для испытаний на усталостную трещиностойкость (или в точку, расположенную в непосредственной близости от вершины). Исследованы два варианта граничных условий для второй поверхности образца: 1) двухстороннее индентирование поверхностей образца двумя одинаковыми инденторами; 2) поверхность пластины свободно оперта на массивную плиту, причем трение между поверхностями образца и опорной плиты отсутствует. Очевидно, что в последнем случае практическая реализация процедуры индентирования значительно проще, однако очевидно, что при необходимости и двухстороннее индентирование может быть осуществлено с использованием специального приспособления, представляющего собой массивную плиту с полусферическим выступом — аналогом индентора.

В качестве индентора рассматривали упругий стальной шарик из конструкционной стали (модуль упругости $E_n = 2 \cdot 10^5$ МПа, коэффициент Пуассона $\mu_n = 0,3$) диаметром 5 мм. При расчетах ОН в зоне вершины трещины (в модельных задачах рассматривали случаи, когда индентирование осуществляется в вершину трещины или в непосредственной близости от нее) считали, что взаимодействие берегов трещины можно описать как трение их поверхностей.

Материал модельных объектов — конструкционная сталь S355NL (нормализованная) со следующими механическими характеристиками: минимальный предел текучести 355 МПа; предел прочности $\sigma_b = 470 - 630$ МПа [15] (при расчетах принимали $\sigma_b = 550$ МПа); плотность — 7850 кг/м³; модуль Юнга $E = 2 \cdot 10^5$ МПа; коэффициент Пуассона $\mu = 0,3$; касательный модуль $E_k = 1450$ МПа. Диаграмма уругопластического деформирования стали хорошо описывается билинейной функцией, а коэффициент трения скольжения пары сталь — сталь $k = 0,5$ [16]. Ближайшим отечественным аналогом рассматриваемого материала является конструкционная низколегированная сталь 15ГФ, которая используется для изготовления сварных конструкций, эксплуатируемых в тяжелых условиях (мосты, опоры, вагоны и пр.).

Практическая реализация поставленной задачи в принятой постановке не представляет принципиальных трудностей.

Численное моделирование усталостного роста трещины. При использовании модуля Workbench необходимо передавать результаты выполненных на определенном этапе исследований (в нашем случае — результатов расчета полей ОН, обусловленных индентированием) в другой — последующий расчет усталостного роста трещины. Поэтому оба расчета должны быть проведены при одинаковом сеточном разбиении исследуемого объекта. С учетом этого применяемый в работе алгоритм моделирования процесса циклического роста трещины в поле ОН обеспечивает возможность автоматического перестроения сетки. При увеличении размеров окружающих фронт трещины контуров, используемых при вычислении КИН или J-интеграла, возрастает количество КЭ, для которых реализуется указанное перестроение. Это в свою очередь приводит к увеличению времени расчета.

При отсутствии поворота траектории усталостной трещины использовали уравнение Пэриса

$$da/dN = C(\Delta K_I)^m, \quad (1)$$

где a — длина трещины; N — количество циклов нагружения; ΔK_I — размах коэффициента интенсивности напряжений нормального отрыва; C ,

m — параметры, характеризующие свойства материала. Для стали S355NL эти параметры имеют следующие значения: $C = 1,15 \cdot 10^{-12}$ м/(МПа $\cdot \sqrt{м}$); $m = 3,19$ [17].

Коэффициент асимметрии цикла нагружения можно представить в виде

$$R = K_I^{\min} / K_I^{\max},$$

где $K_I^{\min}$ и $K_I^{\max}$ — минимальное и максимальное значения коэффициента интенсивности напряжений ($R < 1$).

При комбинированном нагружении зоны вершины трещины эквивалентная величина коэффициента интенсивности напряжений определяется как [18]

$$\Delta K_{\text{eqv}} = \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} [\Delta K_I (1 + \cos \theta) - 3 \Delta K_{II} \sin \theta], \quad (2)$$

где θ — угол между направлениями роста трещины и исходным направлением; K_{II} — коэффициент интенсивности напряжений поперечного сдвига;

$$\Delta K_I = K_I^{\max} - K_I^{\min} = (1 - R) K_I^{\max},$$

$$\Delta K_{II} = K_{II}^{\max} - K_{II}^{\min} = (1 - R) K_{II}^{\max}. \quad (3)$$

При комбинированном нагружении приращение длины трещины ds рассчитывают путем подсчета длин разделившихся («открытых») конечных элементов (КЭ), описывающих контур или поверхности берегов трещины в зоне ее вершины (рис. 1). Для плоской задачи изменение длины трещины представляет собой сумму длин открытых КЭ, принадлежащих берегам трещины (рис. 1, а), а для пространственной — характеризуется изменением положения каждого узла фронта трещины и является суммой изменения длин КЭ, которые расположены в направлении ее приращения $\Delta s = \sum \Delta s_i$ (рис. 1, б).

Угол поворота усталостной трещины определяли по критерию максимальных тангенциальных напряжений у вершины трещины:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{3(K_{II}^{\max})^2 + (K_I^{\max})^2 \sqrt{(K_I^{\max})^2 + 8(K_{II}^{\max})^2}}{(K_I^{\max})^2 + 9(K_{II}^{\max})^2}. \quad (4)$$

Величины коэффициентов интенсивности напряжений K_I и K_{II} определяли через интеграл взаимодействия [18]

$$I_0 = - \frac{\int_V q_{ij} [\sigma_{kl} \varepsilon_{kl}^{aux} \delta_{ij} - \sigma_{kj}^{aux} u_{k,j} - \sigma_{kj}^{aux} u_{k,i}] dV}{\int_V \delta q_n dS}, \quad (5)$$

где σ_{ij} , ε_{ij} , u_i — компоненты напряжений, деформаций и перемещений соответственно; σ_{ij}^{aux} , ε_{ij}^{aux} ,

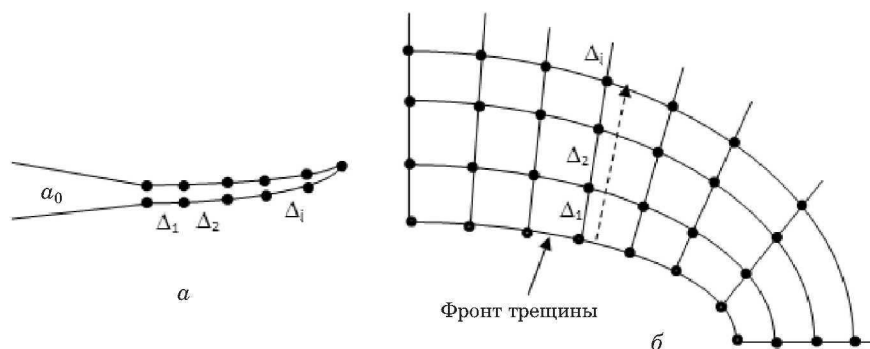


Рис. 1. Схема приращения длины трещины для плоской (а) и пространственной (б) задач

Fig. 1. Scheme of the crack length increment for plane (a) and spatial (b) problems

u_i^{aux} — компоненты напряжений, деформаций и перемещений соответственно вспомогательного поля; q_i — компоненты вектора приращений.

На рис. 2 показана схема программы для численного моделирования процесса усталостного роста трещины с учетом влияния ОН, обусловленных индентированием. Синие линии означают то, что данные из первого расчета (расчета пространственного поля ОН) передаются во второй (моделирование роста трещины). Используемые модели материалов (*Engineering Data*), геометрия (*Geometry*), т.е. образец и инденторы, а также модель решения (*Model*), куда входят настройки сетки, контактов, системы координат и пр., являются общими для обоих расчетов.

Алгоритм программы разработан таким образом, что для расчета циклического роста трещины в поле остаточных напряжений не имеет значения то, каким образом выполнен расчет ОН. Поэтому все представленные ниже результаты, полученные при создании поля ОН путем статического индентирования, могут быть распространены на случай динамического индентирования.

Объект исследования

В качестве объекта исследования рассматривали пластину неограниченных размеров с плоской сквозной внутренней трещиной, находящуюся в условиях двухосного растяжения. В целях увеличения зоны влияния индентирования на скорость усталостного роста трещины принята относительно небольшая толщина образца $h = 2$ мм. К границам пластины приложены нормальные напряжения σ_y , действующие перпендикулярно направлению развития трещины. Эскиз исследуемого объекта, схемы его нагружения и КЭ-разбиения (для случая симметричного расположения точки индентирования D), а также расположения индентора представлены на рис. 3. На рис. 3, в, г показан случай, когда точка индентирования смещена на величину Δy^* относительно плоскости симметрии образца (x^* , y^* — ло-

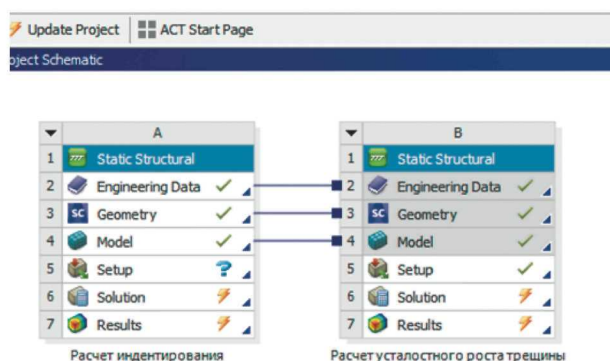


Рис. 2. Схема расчета усталостного роста трещины с учётом влияния пластических деформаций, обусловленных индентированием

Fig. 2. Scheme for calculating the fatigue crack growth, taking into account the plastic deformations attributed to indentation

кальные декартовы координаты, связанные с вершиной трещины).

Ниже приведем результаты расчетов модельных задач, позволяющих оценить возможность управления процессом роста усталостной трещины с помощью индентирования.

Индентирование единственным индентором

В работе [16] приведены результаты расчетного моделирования влияния локального индентирования на усталостный рост трещины в рассматриваемом объекте — компактном образце. При этом рассмотрен случай, когда поле ОН в зоне вершины трещины создается двумя сферическими инденторами (двухстороннее индентирование) и является симметричным относительно срединной плоскости образца.

В данной работе предложен вариант, когда в процессе индентирования образец опирается на массивную плиту (одностороннее индентирова-

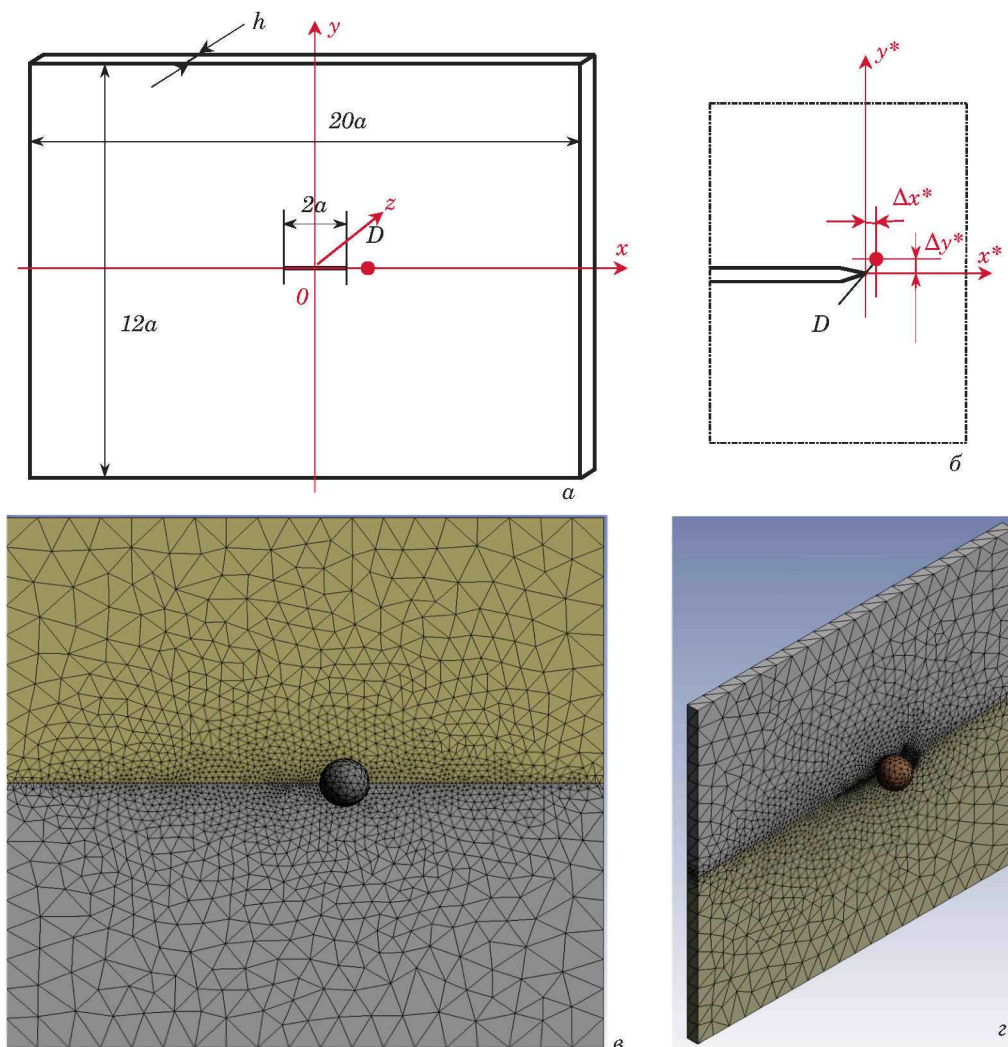


Рис. 3. Пластина с внутренней трещиной: *a* — схема исследуемого объекта; *b* — зона вершины трещины; *в, г* — схема КЭ-разбиения

Fig. 3. Plate with an internal crack: *a* — scheme of the object under study; *b* — crack tip zone; *c, d* — FE partition scheme

ние). Очевидно, что в этом случае процедура индентирования реализуется значительно проще.

На рис. 4 приведены расчетные зависимости приращений длины трещины от числа циклов нагружения, полученные для двухстороннего (*a*) и одностороннего (*б*) индентирования пластины, опертой на массивную плиту при заданных величинах максимальных остаточных перемещений $w_{\text{ост}}^{\text{max}}$ и размаха циклической нагрузки σ_y . При этом показаны кривые, соответствующие перемещениям точек фронта трещины, соответствующих поверхности индентирования ($z = 0$), средней поверхности ($z = 1$), а также поверхности ($z = 2$), которая в первом случае является поверхностью индентирования, а во втором — опорной поверхностью.

Индентирование осуществляли в вершину трещины ($\Delta x^* = \Delta y^* = 0$). При этом во втором случае величины максимального перемещения

индентора при индентировании w^p , а следовательно, и максимальных остаточных перемещений $w_{\text{ост}}^{\text{max}}$ почти в два раза больше, чем в первом случае.

Из рис. 4 следует, что одностороннее индентирование может быть столь же эффективным способом снижения скорости роста усталостной трещины, что и технически более сложно реализуемое двухстороннее индентирование.

Многократное индентирование по линии роста трещины

Можно полагать, что в случае разрушения по первому типу ($K_{II} = 0$) для усиления эффекта снижения скорости усталостной трещины целесообразно выполнить индентирование в ряде точек, расположенных на линии симметрии об-

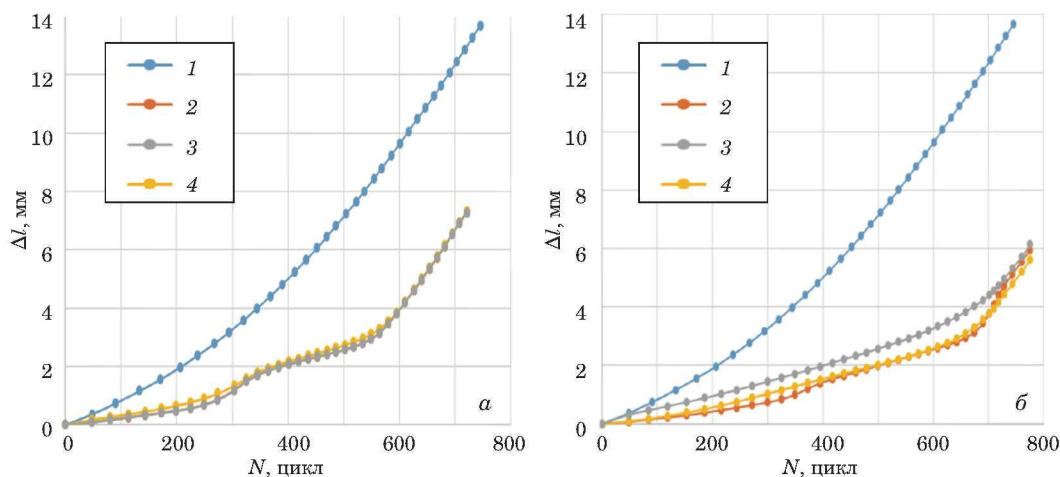


Рис. 4. Кривые роста трещины при двухстороннем (а) и одностороннем (б) индентировании: а — $w^p = 60$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 53$ мкм, $\sigma_y = 560$ МПа; б — $w^p = 120$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 107$ мкм, $\sigma_y = 560$ МПа; 1 — без индентирования, 2 — поверхность индентирования, 3 — опорная поверхность, 4 — срединная поверхность

Fig. 4. Crack growth curves for two-sided (a) and one-sided (b) indentation: a — double-sided indentation, $w^p = 60$ μm , $w_{\text{rest}}^{\text{max}} = 53$ μm , $\sigma_y = 560$ МПа; b — one-sided indentation, $w^p = 120$ μm , $w_{\text{rest}}^{\text{max}} = 107$ μm , $\sigma_y = 560$ МПа; 1 — without indentation; 2 — indentation surface; 3 — support surface; 4 — middle surface

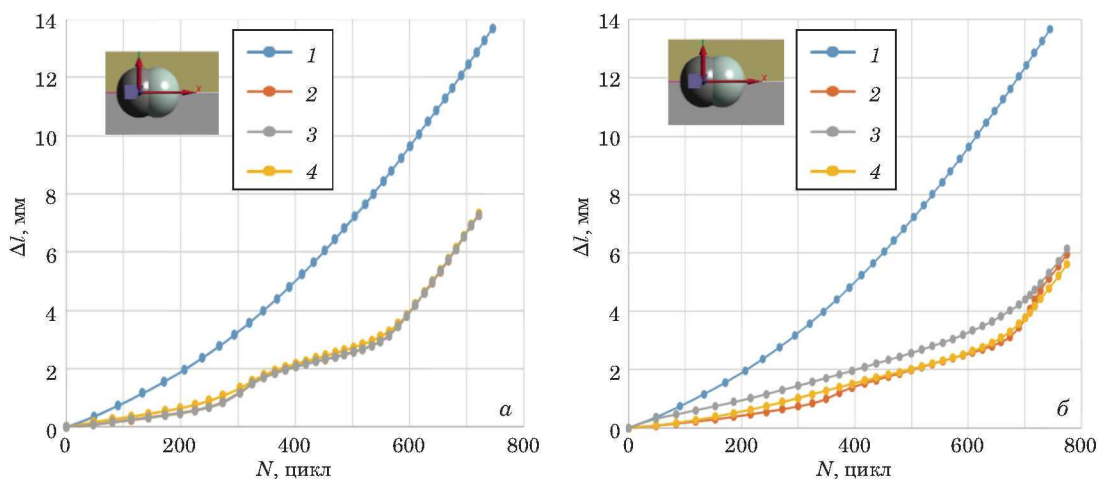


Рис. 5. Кривые роста трещины при двухстороннем (а) и одностороннем (б) индентировании двумя сферическими инденторами: а — $w^p = 60$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 53$ мкм, $\sigma_y = 630$ МПа; б — $w^p = 120$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 107$ мкм, $\sigma_y = 630$ МПа (1 — 4 — то же, что на рис. 4)

Fig. 5. Crack growth curves for double-sided and single-sided indentation with two spherical indentors: a — double-sided indentation, $w^p = 60$ μm , $w_{\text{rest}}^{\text{max}} = 53$ μm , $\sigma_y = 630$ МПа; b — one-sided indentation, $w^p = 120$ μm , $w_{\text{rest}}^{\text{max}} = 107$ μm , $\sigma_y = 630$ МПа

разца ($x = 0$) и некотором расстоянии друг от друга Δl .

На рис. 5 показаны кривые роста трещины для случаев двухстороннего (а) и одностороннего (б) индентирования двумя сферическими инденторами: при этом точка локализации первого индентора соответствует вершине трещины ($\Delta x^* = \Delta y^* = 0$), а второй индентор смещен на 2 мм ($\Delta x^* = 2$ мм, $\Delta y^* = 0$). Как и ранее, во втором случае величины максимального перемещения обоих инденторов w^p , а также максимальных остаточных перемещений $w_{\text{ост}}^{\text{max}}$ почти в два раза больше, чем в первом случае.

На рис. 6 приведены кривые роста трещины для случаев одностороннего и одновременного индентирования тремя одинаковыми сферическими инденторами, расположенными с шагом 2 мм; при этом зона локализации — вершина трещины.

Сравнение результатов, представленных на рис. 5 и 6, показывает, что одновременное индентирование несколькими инденторами позволяет существенно (в несколько раз) уменьшить скорость роста циклической трещины. Очевидно, что, варьируя величинами усилий индентирования и расстояниями между инденторами, можно

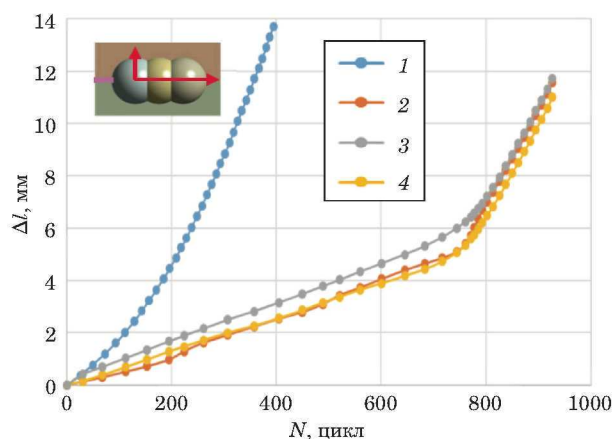


Рис. 6. Кривая роста трещины при одностороннем индентировании тремя сферическими инденторами: $w^p = 120$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 107$ мкм, $\sigma_y = 750$ МПа (1 – 4 — то же, что на рис. 4 и 5)

Fig. 6. Crack growth curve for single sided indentation with three spherical indenters ($w^p = 120$ μm , $w_{\text{rest}}^{\text{max}} = 107$ μm , $\sigma_y = 750$ MPa)

для конкретных параметров рассматриваемой практической задачи достичь еще более значительного эффекта снижения скорости роста трещины.

«Пилообразное» индентирование

В работе [19] рассмотрен процесс роста усталостной трещины в компактном образце. Показано, что при смещении точки индентирования D (см. рис. 3) относительно линии развития трещины нормального отрыва на величину Δy направление дальнейшего развития трещины изменяется. Таким образом можно управлять траекторией трещины. Данное обстоятельство позволяет заключить, что многократное индентирование, при котором точки индентирования D на каждом шаге Δl последовательно смещаются вправо или влево от исходной траектории, может существенно уменьшить скорость развития трещины. Заметим также, что решение задачи в данной постановке требует оценки точности локализации точки индентирования.

В этом случае для расчетов модельной задачи следует использовать решение задачи при комбинированном нагружении зоны вершины трещины с использованием соотношений (2) – (5). Очевидно, что трещина перестает быть прямолинейной и на каждом последующем шаге отклоняется от прямой в ту или иную сторону. При этом за условную длину принимается проекция траектории трещины на ось x .

На рис. 7 представлены результаты расчетов серии задач для многоточечного «пилообразного» одностороннего индентирования рассматриваемого образца при следующих параметрах ло-

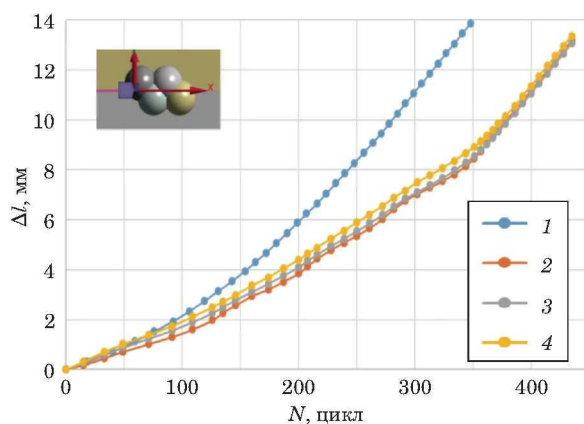


Рис. 7. Кривая роста трещины при одностороннем «пилообразном» индентировании четырьмя сферическими инденторами ($w^p = 120$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 107$ мкм, $\sigma_y = 750$ МПа)

Fig. 7. Crack growth curve for single-sided “saw tooth” indentation with four spherical indenters ($w^p = 120$ μm , $w_{\text{rest}}^{\text{max}} = 107$ μm , $\sigma_y = 750$ MPa)

кализации индентора: $\Delta l = 2$ мм, отступ от линии симметрии $\Delta y = \pm 1$ мм. Количество инденторов — четыре. Величины параметров задачи: $w^p = 120$ мкм, $w_{\text{ост}}^{\text{max}} = 107$ мкм, $\sigma_y = 750$ МПа.

Результаты расчета показали, что эффект снижения скорости роста трещины при «пилообразном» индентировании при принятых параметрах задачи ниже, чем при многократном индентировании по линии роста трещины (см. рис. 6). В данном случае, с одной стороны, смещение точки локализации фронта трещины должно приводить к снижению скорости развития трещины из-за поворота ее траектории, с другой — происходит уменьшение уровня ОН, обусловленных индентированием (при той же величине усилия P). Следует ожидать, что при варьировании параметров задачи можно добиться значительного эффекта снижения скорости роста трещины путем «пилообразного» индентирования.

Заключение

1. Разработан параметрический макрос (в среде ANSYS), реализующий методику и алгоритм программы для численного моделирования усталостного роста трещины в поле ОН, возникающих при индентировании поверхности исследуемого трехмерного объекта. На первом этапе расчета он позволяет определять поля ОН, возникающих при индентировании окрестности вершины трещины; на втором этапе — проводить численное моделирование процесса усталостного роста трещины.

2. С использованием разработанной программы выполнена серия расчетов задач о влиянии

на скорость роста усталостной трещины различных типов нагружения (двухстороннее, одностороннее индентирование).

3. Для создания в окрестности вершины трещины поля остаточных напряжений, обеспечивающих существенное снижение скорости роста трещины, можно использовать одностороннее индентирование установленных на опорную поверхность тонкостенных объектов с трещинами, что существенно упрощает практическое применение методики.

4. Многократное индентирование вдоль линии распространения трещины может обеспечить большее снижение скорости роста усталостной трещины, чем однократное — единственным индентором.

5. Разработанные методика и программа позволяют на основе численного моделирования конкретной практической задачи определять оптимальные параметры индентирования (силу индентирования, зону локализации, количество и расположение инденторов) в зависимости от геометрии исследуемого объекта, параметров нагружения, механических характеристик материала.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-19-00351.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Р. А., Литовченко В. Н., Дубинский В. Н. Исследование твердости и модуля упругости феррита методом кинетического индентирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 5. С. 55 – 60.
2. Матюнин В. М., Терентьев В. Ф., Марченков А. Ю., Слизов А. К. Методика определения твердости и других механических свойств тонколистовой трип-стали индентированием / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 49 – 53.
3. Рудницкий В. А., Крень А. П., Ланцман Г. А. Определение предела текучести металлов методом микроударного индентирования сферическим бойком / Дефектоскопия. 2019. № 2. С. 61 – 66.
4. Ляпунова Е. А., Чудинов В. В., Уваров С. В. Динамическое индентирование керамики из оксида алюминия / Физика. 2016. № 3(34). С. 59 – 64.
5. Kruzic J. J., Kim D. K., Koester K. J., Ritchie R. O. Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues / J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2009. N 2. P. 384 – 395.
6. Барон А. А. Оценка трещиностойкости сталей методом индентирования / Известия волгоградского государственного технического университета. 2019. № 6(229). С. 69 – 73.
7. Коновалов Д. А., Голубкова И. А., Смирнов С. В. Определение прочностных свойств отдельных слоев деформированных слоистых композитов методом кинетического индентирования / Дефектоскопия. 2011. № 12. С. 91 – 98.
8. Чернятин А. С., Разумовский И. А. Метод индентирования как способ оценки нагруженности и деградации механических характеристик материала / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2015. № 4. С. 40 – 48.

9. Ильинский А. В., Федоров А. В., Степанова К. А. и др. Исследование динамической твердости конструкционных металлических материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 1. С. 57 – 61. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-1-57-61
10. Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Волков П. В., Демидов А. Н. Диагностика механических свойств материалов по диаграммам индентирования на разных масштабных уровнях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 4. С. 47 – 52.
11. Матюнин В. М., Марченков А. Ю., Абусаиф Н., Стасенко Н. А. Оценка упругой податливости твердомера при кинетическом индентировании материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 4. С. 57 – 63. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-4-57-63
12. Razavi S. M. J., Ayatollahi M. R., Amouzadi A., Berto F. Effects of different indentation methods on fatigue life extension of cracked specimens / FFEMS (Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures). 2017. N 41. P. 287 – 299.
13. Razavi S. M. J. A. M. R., F. B. Assessment of fatigue crack growth behavior of cracked specimens / Procedia Structural Integrity. 2018. N 13. P. 69 – 73.
14. Won-Kyun L., Jeong-Hoon S., Bhavavi V. S. Effect of ring indentation on fatigue crack growth in an aluminum plate / International Journal of Fatigue. 2003. N 25. P. 1271 – 1277.
15. DIN EN 10025-3-2019. Hot rolled products of structural steels. Part 3: Technical delivery conditions for normalized/normalized rolled weldable fine grain structural steels.
16. Deulin E. A., Mikhailov V. P., Panfilov Yu. V., Nevshupa R. A. Mechanics and Physics of Precise Vacuum Mechanisms. — Springer, 2010. P. 34.
17. Albuquerque C. M. C., Miranda R. M. C., Richter-Trummer V., de Figueredo M. A. V., Calcada R., de Castro P. M. S. T. Fatigue crack propagation behavior in thick steel weldments / Int J Struct Integr. 2012. N 3(2). P. 184 – 203.
18. ANSYS Inc. PDF Documentation for Release 2021 R1, Fracture Analysis Guide, January 2021.
19. Matvienko Y. G., Razumovskii I. A., Fedorov A. A. Numerical modeling the effect of static indentation on the rate and the fatigue crack growth trajectory / Journal of Physics: Conference Series. 22. Ser. “XXII Winter School on Continuous Media Mechanics, WSCMM 2021”. 2021. P. 012039.

REFERENCES

1. Vorob'ev R. A., Litovchenko V. N., Dubinskii V. N. Study of the Hardness and Modulus of Elasticity of Ferrite using Kinetic Indentation Method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 5. P. 55 – 60 [in Russian].
2. Matyunin V. M., Terent'ev V. F., Marchenkov A. Yu., Slizov A. K. Determination of Hardness and Other Mechanical Properties of Thin-sheet Trip Steels by Indentation / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 7. P. 49 – 53 [in Russian].
3. Rudnitskii V. A., Kren' A. P., Lantsman G. A. Determining yield strength of metals by microindentation with a spherical tip / Defektoskopiya. 2019. N 2. P. 61 – 66 [in Russian].
4. Lyapunova E. A., Chudinov V. V., Uvarov S. V. Dynamic indentation of alumina ceramics / Fizika. 2016. N 3(34). P. 59 – 64 [in Russian].
5. Kruzic J. J., Kim D. K., Koester K. J., Ritchie R. O. Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues / J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2009. N 2. P. 384 – 395.
6. Baron A. A. Assessment of steels fracture toughness by means of indentation technics / Izv. Volgograd. Gos. Tekhn. Univ. 2019. N 6(229). P. 69 – 73 [in Russian].
7. Konovalov D. A., Golubkova I. A., Smirnov S. V. Determination of strength properties of individual layers of deformed layered composites by kinetic indentation / Defektoskopiya. 2011. N 12. P. 91 – 98 [in Russian].
8. Chernyatin A. S., Razumovskii I. A. The method of indentation as a way to assess the loading and degradation of the me-

- chanical characteristics of the material / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2015. N 4. P. 40 – 48 [in Russian].
9. **Ilinskiy A. V., Fedorov A. V., Stepanova K. A., et al.** Study of the dynamic hardness of structural metal materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 1. P. 57 – 61 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-1-57-61
 10. **Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Volkov P. V., Demidov A. N.** Diagnosis of the Mechanical Properties of Materials from the Indentation Diagrams at Different Scale Levels / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 4. P. 47 – 52 [in Russian].
 11. **Matyunin V. M., Marchenkov A. Yu., Abusaif N., Stasenkov N. A.** Evaluation of the elastic compliance of the hardness tester in kinetic indentation tests / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 4. P. 57 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-4-57-63
 12. **Razavi S. M. J., Ayatollahi M. R., Amouzadi A., Berto F.** Effects of different indentation methods on fatigue life extension of cracked specimens / FFEMS (Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures). 2017. N 41. P. 287 – 299.
 13. **Razavi S. M. J. A. M. R., F. B.** Assessment of fatigue crack growth behavior of cracked specimens / Procedia Structural Integrity. 2018. N 13. P. 69 – 73.
 14. **Won-Kyun L., Jeong-Hoon S., Bhavavi V. S.** Effect of ring indentation on fatigue crack growth in an aluminum plate / International Journal of Fatigue. 2003. N 25. P. 1271 – 1277.
 15. DIN EN 10025-3-2019. Hot rolled products of structural steels. Part 3: Technical delivery conditions for normalized/normalized rolled weldable fine grain structural steels.
 16. **Deulin E. A., Mikhailov V. P., Panfilov Yu. V., Nevshupa R. A.** Mechanics and Physics of Precise Vacuum Mechanisms. — Springer, 2010. P. 34.
 17. **Albuquerque C. M. C., Miranda R. M. C., Richter-Trummer V., de Figueredo M. A. V., Calcada R., de Castro P. M. S. T.** Fatigue crack propagation behavior in thick steel weldments / Int J Struct Integr. 2012. N 3(2). P. 184 – 203.
 18. ANSYS Inc. PDF Documentation for Release 2021 R1, Fracture Analysis Guide, January 2021.
 19. **Matvienko Y. G., Razumovskii I. A., Fedorov A. A.** Numerical modeling the effect of static indentation on the rate and the fatigue crack growth trajectory / Journal of Physics: Conference Series. 22. Ser. “XXII Winter School on Continuous Media Mechanics, WSCMM 2021”. 2021. P. 012039.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-55-65>

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И АНИЗОТРОПИИ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL – CU – MG – LI НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

© Евгений Николаевич Каблов¹, Владислав Валерьевич Антипов¹, Николай Олегович Яковлев¹, Владимир Вячеславович Куликов², Ярослава Владимировна Автаева^{1*}, Виталий Васильевич Автаев¹, Павел Николаевич Медведев¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: ya4@list.ru

² Публичное акционерное общество «Авиационный комплекс им. С. В. Ильюшина», Россия, 125190, Москва, Ленинградский пр-т, д. 45 «Г».

Статья поступила 10 февраля 2022 г. Поступила после доработки 15 апреля 2022 г. Принята к публикации 26 мая 2022 г.

Основные статические расчетные характеристики листовых полуфабрикатов авиационных материалов получают по результатам испытаний на одноосное растяжение, сжатие, смятие. При этом для аналитического описания диаграмм деформирования при статическом растяжении в области малых пластических деформаций широко применяют уравнение Рамберга – Осгуда. Для листов алюминий-литиевых сплавов характерна обратная анизотропия, вызванная кристаллографической текстурой после прокатки. Цель работы — исследование механических характеристик листов из сплава 1441PT1 при статическом нагружении (растяжении, сжатии, смятии) в трех направлениях проката (по направлению проката, перпендикулярно прокату, под углом 45° к направлению проката) с оценкой фактора Тейлора, характеризующего текстуру материала. Испытания на растяжение проводили при температурах +20, –70, +85 и +125 °С, на сжатие и смятие — при температуре +20 °С. Температуры испытаний выбирали исходя из условий эксплуатации обшивочных материалов. По диаграммам деформирования при растяжении и сжатии определяли коэффициент Рамберга – Осгуда. Для оценки фактора Тейлора проводили рентгеновский текстурный анализ с построением обратных полюсных фигур. Показано, что для листов толщиной 1 и 3 мм алюминий-литиевого сплава 1441PT1 температура испытаний, соответствующая температуре эксплуатации, оказывает слабое влияние на прочностные характеристики при растяжении в области малых пластических деформаций. При этом коэффициент Рамберга – Осгуда — одна из наиболее чувствительных характеристик к температуре воздействия, направлению проката материала и толщине листа. Определена функциональная зависимость коэффициента Рамберга – Осгуда от направления проката и температуры воздействия для исследованных листов из сплава 1441PT1.

Ключевые слова: алюминий-литиевый сплав; коэффициент Рамберга – Осгуда; направления проката; прочность; малые пластические деформации.

EFFECT OF THE TEMPERATURE AND ANISOTROPY OF SHEETS FROM Al – Cu – Mg – Li SYSTEM ON THE MECHANICAL PROPERTIES IN THE RANGE OF SMALL PLASTIC STRAINS

© Evgeny N. Kablov¹, Vladislav V. Antipov¹, Nikolay O. Yakovlev¹, Vladimir V. Kulikov², Yaroslava V. Avtaeva^{1*}, Vitaly V. Avtaev¹, Pavel N. Medvedev¹

¹ All-Russian scientific research institute of aviation materials of the National research center “Kurchatov institute”, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: ya4@list.ru

² Public Joint Stock Company “Ilyushin Aviation Complex”, 45 “G”, Leningradsky prosp., Moscow, 125190, Russia.

Received February 10, 2022. Revised April 15, 2022. Accepted May 26, 2022.

The main static design characteristics of sheet semi-finished aircraft materials are obtained from the results of tests for uniaxial tension, compression and bearing. At the same time, the Ramberg – Osgood equation is widely used for the analytical description of strain diagrams under static tension in the region of small plastic deformations. The inverse anisotropy resulted from the crystallographic texture after rolling is characteristic of the sheets of aluminum-lithium alloys. We have studied the mechanical characteris-

tics of 1441RT1 alloy sheets under static loading (tension, compression, bearing) in three rolling directions (longitudinal, long transverse, at 45° angle to the longitudinal direction), with an estimate of the Taylor factor characterizing the texture of the material. Tension tests were carried out at a temperature of –70, +20, +85, and +125°C, compression and beading tests were carried out at a temperature of 20°C. Test temperatures were chosen proceeding from operating conditions of panel skin materials. The Ramberg – Osgood coefficient was determined from the tensile and compressive strain diagrams. To determine the Taylor factor, the X-ray texture analysis was performed with the construction of inverse pole figures. It is shown that for 1-mm- and 3-mm sheets of aluminum-lithium alloy 1441RT1 the test temperature corresponding to the operation temperature has a weak effect on the tensile strength characteristics in the region of small plastic deformations. At the same time, the Ramberg – Osgood coefficient is a characteristic most sensitive to the exposure temperature, rolling direction and sheet thickness. The functional dependence of the Ramberg – Osgood coefficient on the rolling direction and the exposure temperature has been determined for 1-mm and 3-mm sheets of 1441RT1 alloy.

Keywords: aluminum-lithium alloy; Ramberg – Osgood coefficient; directions of rolling; strength; small plastic deformations.

Введение

При выборе материала на этапе проектирования, а также расчете на устойчивость и прочность элементов конструкций авиационной техники используют статические характеристики прочности и пластичности. Для конструкции планера воздушного судна перспективно использовать алюминий-литиевые сплавы, обладающие пониженной плотностью, высокими характеристиками прочности и усталости [1].

Основные статические расчетные характеристики листовых полуфабрикатов авиационных материалов получают по результатам испытаний на одноосное растяжение и сжатие, а также на смятие материала стержнем, имитирующим болтовое или заклепочное соединение [2 – 5]. К расчетным характеристикам относят также диаграммы деформирования, которые могут быть представлены как в табличном, так и в аналитическом видах [6 – 8]. Для аналитического описания диаграмм деформирования при статическом растяжении в области малых пластических деформаций широко применяют уравнение Рамберга – Осгуда [9]. В зарубежной практике процедура нахождения коэффициента Рамберга – Осгуда хорошо отработана, выпускаются справочники, содержащие диаграммы деформирования и коэффициенты [10, 11]. Традиционное представление уравнения Рамберга – Осгуда базируется на допущении о линейной зависимости напряжение — пластическая деформация в двойных логарифмических координатах, что позволяет описывать поведение материала в области начала пластической макродеформации. Применение уравнения Рамберга – Осгуда позволяет решать задачи не только статической прочности элементов конструкции, но и оценки усталостной прочности. Методология поциклового изменения механических характеристик материала в области малых пластических деформаций описана в работе [12].

Для листов алюминий-литиевых сплавов характерна обратная анизотропия, вызванная кри-

сталлографической текстурой после прокатки. Она приводит к тому, что прочностные свойства в поперечном направлении несколько выше, чем в направлении проката, и минимальны — в направлении 45° к прокату [13 – 15]. У поликристаллов критическое напряжение сдвига достигается в зернах при различных действующих на образец макронапряжениях. Включение в пластическую деформацию новых зерен при нагружении выражается на диаграмме деформирования в постепенном нарастании пластического течения в виде плавного перехода от упругой к упругопластической деформации. При этом текстурное состояние поликристалла описывается моделью Тейлора и характеризуется интегрально с использованием соответствующего фактора. Поэтому должна наблюдаться связь фактора Тейлора с характеристиками течения и коэффициентом Рамберга – Осгуда.

Цель работы — исследование механических характеристик при растяжении, сжатии, смятии листов из сплава 1441РТ1 в трех направлениях плоскости проката: по направлению проката, перпендикулярно прокату и под углом 45° к направлению проката. По результатам испытаний получены значения коэффициента Рамберга – Осгуда, определена их связь с температурой воздействия, направлением проката полуфабрикатов в виде функциональной зависимости. Рассмотрены различия текстурного состояния двух полуфабрикатов, которые могут оказывать влияние на полученные коэффициенты при механических испытаниях.

Объекты и методы исследований

Для исследований использовали листы из алюминий-литиевого сплава 1441РТ1 номинальной толщиной 1 и 3 мм, изготовленные из слитков одной плавки. Для всех механических испытаний из листов каждой толщины вырезали образцы в трех направлениях по отношению к прокату — вдоль (НП), 45° (45) и поперек (ПП).

Для корректной оценки свойств полуфабрикатов образцы одной группы (каждого полуфабриката, вида испытания, направления вырезки и температуры испытаний) изготавливали из разных зон листов. Количество образцов в группах: 33 — для испытаний на растяжение при +20 °С; по 10 — в остальных группах.

Испытания на растяжение проводили при температурах +20, -70, +85 и +125 °С. Температуры испытаний выбирали исходя из условий эксплуатации обшивочных материалов. Образцы на растяжение изготавливали с шириной рабочих частей $b_0 = 12,5$ мм (из листа 1 мм) и 20 мм (из листа 3 мм), длина рабочих частей $4b_0$ составляла 50 и 80 мм соответственно.

Испытания на сжатие проводили при температуре +20 °С. Образцы на сжатие представляли собой параллелепипед размерами $S \times 20 \times 100$ мм, где S — толщина листа. Образцы испытывали в специальном приспособлении, обеспечивающем продольную устойчивость образца и свободную деформацию при нагружении, до общей деформации ~0,7 %.

Испытания на смятие проводили при температуре +20 °С. Образцы на смятие имели форму параллелепипеда размерами $S \times 36 \times 150$ мм с отверстием диаметром 6 мм, расположенным на расстоянии 12 мм от торца образца. Испытывали их в приспособлении типа «вилка», закрепляя в нем образец через сминающий стержень [16].

Все испытания проводили со скоростью перемещения активного захвата 1 мм/мин на универсальных электромеханических испытательных машинах. Для контроля деформаций устанавливали экстензометры с классом точности 0,5 по EN ISO 9513.

При испытаниях на растяжение и сжатие определяли напряжения, при которых остаточная деформация составляет 0,01 % ($\sigma_{0,01}$ и $\sigma_{0,01}^c$), пределы пропорциональности ($\sigma_{\text{пл}}$ и $\sigma_{\text{пл}}^c$), условные пределы текучести ($\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{0,2}^c$), временное сопротивление (σ_B). При испытаниях на смятие определяли напряжения смятия, соответствующие величине остаточной овализации отверстия в 2,4 и 6 % ($\sigma_2^{\text{см}}$, $\sigma_4^{\text{см}}$, $\sigma_6^{\text{см}}$), предел прочности при смятии ($\sigma_B^{\text{см}}$).

По диаграммам деформирования при растяжении и сжатии определяли коэффициент Рамберга – Осгуда в соответствии с формулой [9]

$$\varepsilon_{\Sigma} = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon_{\Pi} = \frac{\sigma}{E} + 0,002 \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0,2}} \right)^n, \quad (1)$$

где ε_{Σ} — полная деформация, мм/мм; ε_{Π} — пластическая деформация, мм/мм; σ — напряжение, МПа; E — модуль упругости, МПа; $\sigma_{0,2}$ — услов-

ный предел текучести, МПа; n — коэффициент Рамберга – Осгуда.

Уравнение Рамберга – Осгуда (1) представлено в виде суперпозиции упругих и необратимых деформаций материала. Левые слагаемые уравнения отражают упругие деформации, правые слагаемые связывают пластическую деформацию и напряжение в логарифмическую линейную зависимость, которая наблюдается у многих металлических материалов в диапазоне напряжений от «предела пропорциональности» материала до его условного предела текучести. Существует два подхода определения предела пропорциональности. В отечественной практике он характеризует напряжение в материале, при котором тангенс угла наклона между касательной на кривой деформирования и осью напряжений увеличивается на 50 % относительно своего значения на упругом (прямолинейном) участке ($\sigma_{\text{пл}}$) [2]. В зарубежной практике под «пределом пропорциональности» понимается максимальное напряжение, при котором деформация остается пропорциональной напряжению. Поскольку точно определить эту точку на кривой напряжение — деформация практически невозможно, принято назначать малое значение пластической деформации для определения соответствующего напряжения в качестве предела пропорциональности [11]. Обычно при таком подходе принимают напряжение, при котором остаточная пластическая деформация составляет 0,01 % ($\sigma_{0,01}$).

Для нахождения коэффициента Рамберга – Осгуда диаграммы деформирования при растяжении и сжатии аппроксимировали на участке $\sigma_{0,01} - \sigma_{0,2}$. Коэффициент в уравнении (1), равный 0,002, соответствует остаточной деформации 0,2 %. Аппроксимацию по уравнению (1) проводят до этого значения.

При испытаниях на смятие фиксируют диаграмму деформирования, подобную диаграммам при растяжении или сжатии. Поэтому для анализа диаграмм деформирования при смятии применяли степенное уравнение, подобное исходному уравнению Рамберга – Осгуда:

$$\varepsilon_{\Sigma}^{\text{см}} = \frac{\sigma^{\text{см}}}{E^{\text{см}}} + \varepsilon_{\Pi}^{\text{см}} = \frac{\sigma^{\text{см}}}{E^{\text{см}}} + 0,02 \left(\frac{\sigma^{\text{см}}}{\sigma_2^{\text{см}}} \right)^{n^{\text{см}}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\Sigma}^{\text{см}}$ — полная деформация (овализация отверстия), мм/мм; $\varepsilon_{\Pi}^{\text{см}}$ — пластическая деформация, мм/мм; $\sigma^{\text{см}}$ — напряжение смятия, МПа; $E^{\text{см}}$ — тангенс угла наклона диаграммы смятия на линейном участке, МПа; $\sigma_2^{\text{см}}$ — напряжения смятия, соответствующие величине остаточной овализации отверстия в 2 %, МПа; $n^{\text{см}}$ — степенной коэффициент при смятии.

Существуют различные подходы к определению условного предела текучести при смятии. В одном случае принимают его значение при остаточной оваллизации отверстия 6 % ($\sigma_6^{\text{см}}$), в другом [11] — для напряжения, вызывающего остаточную оваллизацию отверстия в 2 % ($\sigma_2^{\text{см}}$). Для нахождения степенного коэффициента ($n^{\text{см}}$) диаграммы деформирования при смятии аппроксимировали на участке до $\sigma_2^{\text{см}}$.

В соответствии с уравнением (1) коэффициент Рамберга – Осгуда связан только с пластической деформацией, которая может быть определена путем вычитания упругой составляющей деформации из общей. Расчетная упругая деформация непосредственно зависит от модуля упругости конкретного образца, определенного в ограниченном диапазоне линейного участка диаграммы деформирования. Поэтому на точность функционального описания диаграммы деформирования каждого образца с помощью уравнения (1) будут влиять два присутствующих на диаграммах фактора — начальная нелинейность и область перехода от упругой к упругопластической деформации, которые хорошо учитываются введением дополнительных поправок $d\epsilon$ и dE :

$$\epsilon_{\Sigma} = \frac{\sigma}{E + dE} + 0,002 \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0,2}} \right)^n + d\epsilon, \quad (3)$$

где dE — поправка к наклону линейного участка, МПа; $d\epsilon$ — поправка к смещению линейного участка, мм/мм. При этом регрессионный анализ по трем неизвестным значительно повышает достоверность аппроксимации R^2 .

Микроструктуру исследовали при увеличении 200 при помощи оптического инвертированного микроскопа Olympus GX51, величину зерна определяли методом подсчета пересечений зерен.

Рентгеновский текстурный анализ листов проводили на дифрактометре Empyrean фирмы PanAlytical. Съемку прямых полюсных фигур (ППФ) осуществляли в монохроматическом CuK α -излучении при фиксированном положении рентгеновской трубки и счетчика на рефлексах (111 — $2\theta = 38^\circ$), (200 — $2\theta = 45^\circ$), (220 — $2\theta = 65^\circ$), образец при этом поворачивался и наклонялся с помощью специализированной текстурной приставки.

Для исключения влияния послойной неоднородности съемку ППФ проводили на кубиках $3 \times 3 \times 3$ мм с плоскостей, нормальных к НП и ПП направлениям. При такой съемке получают более представительные результаты исследования текстурного состояния со всех слоев материала. Для листов толщиной 1 мм кубик изготавливали набором из трех листов.

Для анализа рентгеновских текстурных данных проводили расчет функции распределения ориентации (ФРО) из набора неполных прямых полюсных фигур. Далее из данных ФРО строили обратные полюсные фигуры (ОПФ) для направлений НП, ПП и 45 и рассчитывали интегральные факторы Тейлора.

Фактор Тейлора связывает приложенное напряжение (σ) с напряжением сдвига (τ) в кристалле:

$$\tau = \sigma \cos(\chi) \cos(\lambda), \quad (4)$$

где χ , λ — углы между приложенной силой и направлением скольжения, а также нормалью к плоскости скольжения. Таким образом, фактор Тейлора

$$F = \frac{\sigma}{\tau} = \frac{1}{\cos(\chi) \cos(\lambda)} \quad (5)$$

определяет ориентационную зависимость начала пластической деформации в кристаллите.

Результаты и их обсуждение

Типичные диаграммы деформирования образцов, вырезанных в направлениях НП, 45 и ПП, из листов толщиной 1 и 3 мм при испытании на растяжение, сжатие, смятие при температуре +20 °С представлены на рис. 1.

Для каждой группы образцов были рассчитаны средние значения прочностных характеристик, а также коэффициенты вариации. Для характеристик, полученных при растяжении и сжатии, коэффициенты вариации составили: $\leq 1\%$ — для σ_b и $\sigma_{0,2}$; $\leq 2\%$ — для $\sigma_{0,2}^c$, $\sigma_{\text{пл}}$, $\sigma_{\text{пл}}^c$; $\leq 3\%$ — для $\sigma_{0,01}$; $\leq 4\%$ — для $\sigma_{0,01}^c$. Коэффициент вариации для характеристик, полученных при смятии ($\sigma_2^{\text{см}}$, $\sigma_4^{\text{см}}$, $\sigma_6^{\text{см}}$, $\sigma_b^{\text{см}}$), не превысил 2%. Дальнейший анализ прочностных характеристик и коэффициента Рамберга – Осгуда проводили по средним значениям группы.

По результатам испытаний на растяжение (рис. 2) прослеживается небольшое повышение прочностных характеристик (на $\sim 3\%$) с увеличением толщины листа при всех направлениях вырезки образцов. Для каждой исследуемой толщины наблюдается обратная анизотропия, характерная для алюминий-литиевых сплавов [17]: условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ и временное сопротивление σ_b листов в направлении ПП выше, чем в направлении НП (на 3 и 6 % соответственно). Образцы обеих толщин, вырезанные в направлении 45° к прокату листа, обладают меньшими значениями прочностных характеристик $\sigma_{0,01}$, $\sigma_{\text{пл}}$, $\sigma_{0,2}$, чем вырезанные в направлениях НП и ПП (на $\sim 12\%$ меньшими, чем в направле-

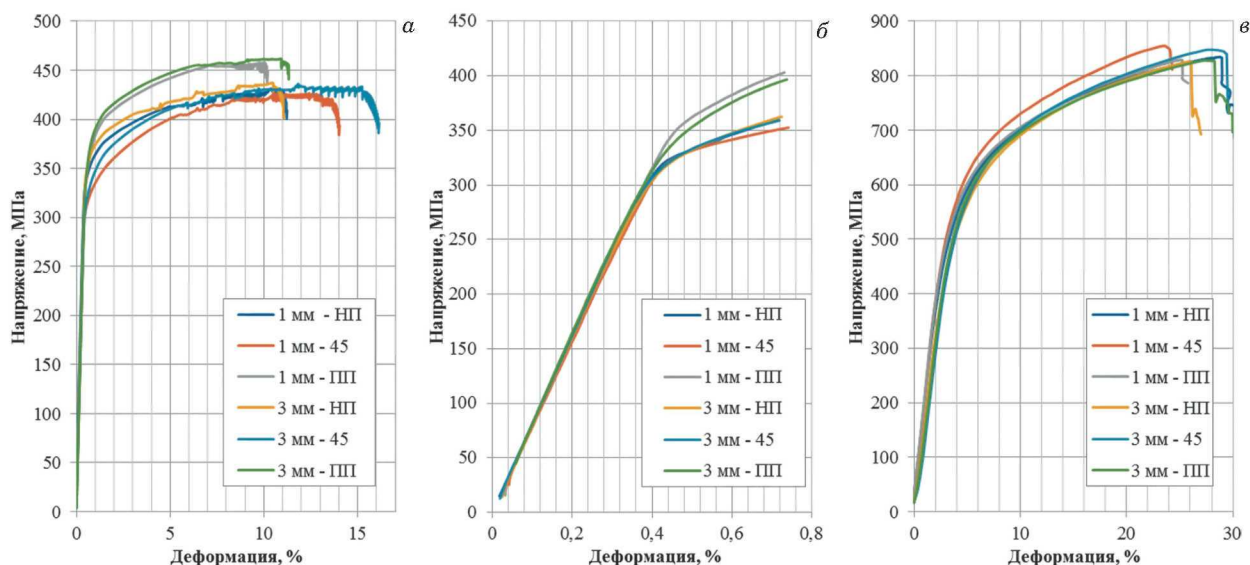


Рис. 1. Типичные диаграммы деформирования образцов при температуре +20 °C: *a* — на растяжение; *б* — на сжатие; *в* — на смятие

Fig. 1. Typical deformation diagrams of specimens at a temperature of +20 °C under: *a* — tension; *b* — compression; and *c* — bearing

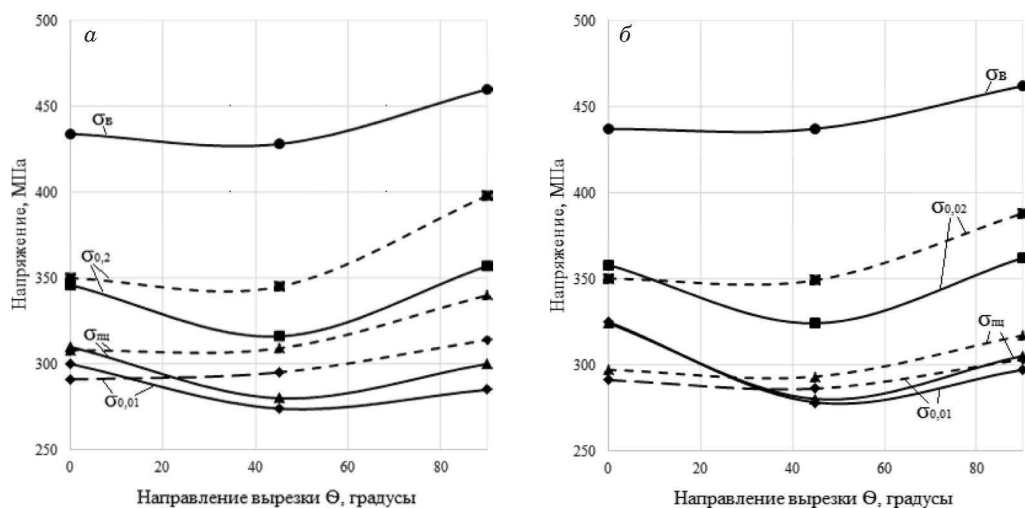


Рис. 2. Средние значения механических характеристик полуфабрикатов при растяжении (—) и сжатии (---) при температуре +20 °C: *a* — лист 1 мм; *б* — лист 3 мм

Fig. 2. Average values of the mechanical characteristics of semi-finished products under tension (—) and compression (---) at a temperature of +20 °C: *a* — 1-mm sheet; *b* — 3-mm sheet

нии НП). При этом данная закономерность не сохраняется для временного сопротивления $\sigma_{\text{в}}$.

При испытании на сжатие характер начального пластического деформирования меняется по сравнению с испытанием на растяжение (см. рис. 1, *a*, *б*). Для обеих толщин листов характеристики $\sigma_{0,01}^{\text{с}}$, $\sigma_{\text{пл}}^{\text{с}}$, $\sigma_{0,2}^{\text{с}}$ в направлении 45° к прокату находятся на уровне аналогичных характеристик в направлении НП. В направлении ПП наблюдается более высокий уровень свойств, например, $\sigma_{0,2}^{\text{с}}$ на 12 % выше, чем в направлении НП.

При этом для направлений 45 и ПП сохраняется одинаковая тенденция к росту характеристик при переходе от растяжения к сжатию: отношение прочностных характеристик при сжатии к аналогичным характеристикам при растяжении $\sim 1,08$. Для направления НП отношение характеристик обратное — $\sim 0,91 - 1,00$.

Часто для прочностных расчетов отсутствуют необходимые характеристики материала, определенные экспериментально. Эти характеристики могут быть получены пересчетом. Например [2],

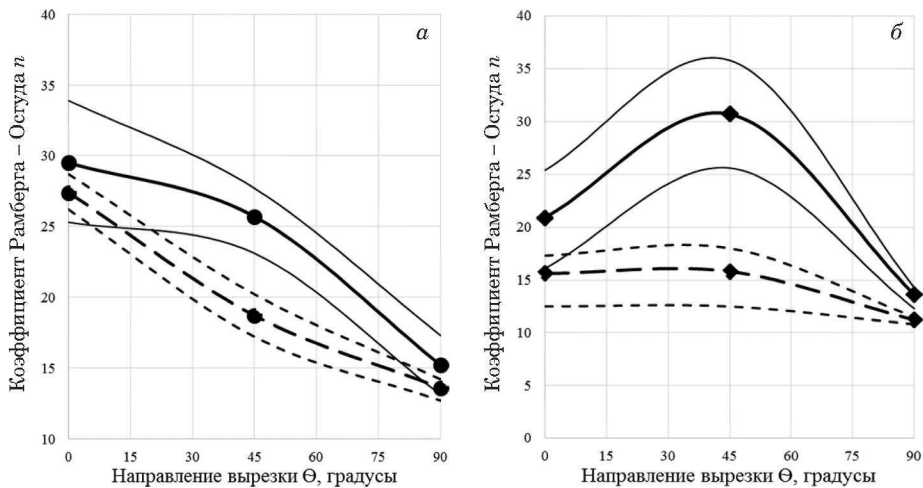


Рис. 3. Средние значения коэффициента Рамберга – Осгуда и разброс значений для листов 1 (—) и 3 мм (---); а — при растяжении; б — при сжатии

Fig. 3. The average values and range of the Ramberg – Osgood coefficient for sheets 1 (—) and 3 mm (---) under: а — tension; б — compression

для ряда сплавов и сталей условный предел текучести при сжатии определяют по формуле

$$\sigma_{0,2}^c = k\sigma_{0,2}, \tag{6}$$

где k — коэффициент пропорциональности, принимаемый равным 0,98 для алюминиевых сплавов, 0,97 — для титановых сплавов, 0,93 — для сталей.

При испытаниях на растяжение и сжатие листов алюминий-литиевого сплава 1441PT1 получены коэффициенты пропорциональности k , приведенные в табл. 1. Данные результаты подтверждают, что пересчет характеристик сжатия через единый коэффициент для всех направлений проката может вносить существенную ошибку в последующие прочностные расчеты.

Анализ значений коэффициентов Рамберга – Осгуда при растяжении показал, что по мере отклонения вырезки образцов от направления проката наблюдается общая тенденция его снижения (рис. 3, а). Данная закономерность не сохраняется для образцов на сжатие, вырезанных в направлении НП (рис. 3, б). Наибольшее рассеяние значений коэффициента при испытаниях на

сжатие проявляется для листа 1 мм, что может быть связано с нелинейностью упругого деформирования, инициированной начальными этапами потери устойчивости образца.

У образцов листов обеих толщин, вырезанных в направлении ПП, наблюдается наименьший разброс коэффициента n как при растяжении, так и при сжатии. Это указывает на большую стабильность начала пластического течения в данном направлении и потенциально меньший разброс характеристик малоциклового усталости. Последнее наиболее важно при расчетах конструкции, поскольку рассеяние характеристик усталости, выраженное в виде дисперсии логарифма долговечности, определяет коэффициент запаса (редукционный коэффициент).

Характеристики смятия (σ_2^{cm} , σ_4^{cm} , σ_6^{cm} , σ_B^{cm}) для всех направлений проката обеих толщин исследуемых листов находятся примерно на одном уровне — их разница для толщин не превышает 2 %, для направлений — 4 % (рис. 4, а). Наиболее высокими прочностными свойствами обладает направление 45.

Степенной коэффициент n^{cm} для уравнения (2), аппроксимирующего диаграммы при смятии, по сравнению с коэффициентами Рамберга – Осгуда для растяжения и сжатия меняется несущественно для всех исследуемых направлений вырезки и толщин полуфабрикатов (рис. 4, б). Эти особенности связаны со сложным напряженно-деформированным состоянием образца при испытании на смятие. В отличие от растяжения и сжатия, когда образец подвергается одноосному нагружению и одинаковому по сечению его рабочей части напряженно-деформированному состоянию, образец при смятии нагружается не-

Таблица 1. Коэффициент пропорциональности k для листов алюминий-литиевого сплава 1441PT1

Table 1. Coefficient k for sheets of 1441PT1 aluminum-lithium alloy

Толщина листа из сплава 1441PT1, мм	Направление вырезки образцов относительно проката		
	НП	45	ПП
1	1,01	1,09	1,11
3	0,98	1,08	1,07

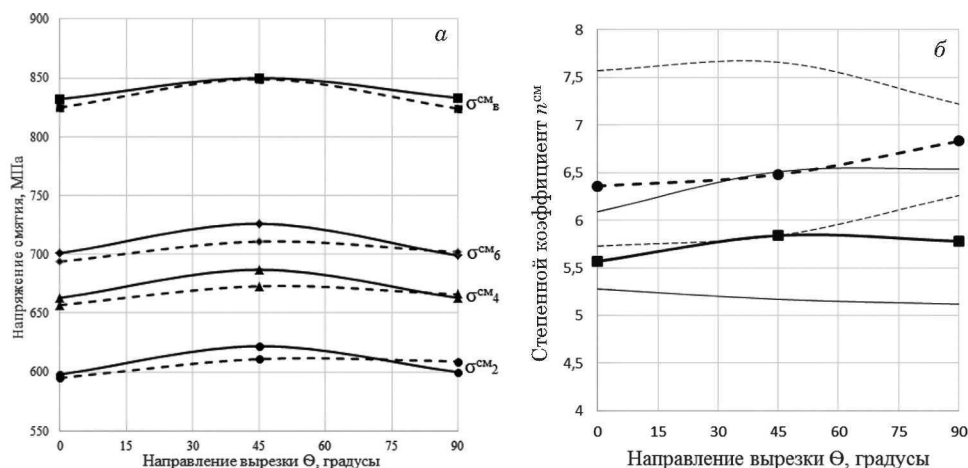


Рис. 4. Средние значения механических характеристик смятия при температуре +20 °С для листов 1 (—) и 3 мм (---): *a* — прочностные характеристики образцов; *b* — значения степенного коэффициента (n_{cm}) и разброс значений

Fig. 4. Average values of the mechanical characteristics in bearing test at a temperature of +20 °C for 1 (—) and 3 mm (---) sheets: *a* — strength characteristics of specimens; *b* — values of the power coefficient (n_{cm}) and spread of the values

равномерно по сечениям. Напряженно-деформированное состояние при смятии представляет собой сочетание разнонаправленных напряжений: сжимающих — под сминающим стержнем, растягивающих — по краям образца и касательных — по границам между ними [18]. Поэтому характеристика материала при смятии представляет собой интегральную величину его механических свойств во всех направлениях.

По результатам испытаний на растяжение образцов, вырезанных в трех направлениях (НП, 45, ПП) из листов толщиной 1 и 3 мм из сплава 1441РТ1, при температурах от -70 до +125 °С (рис. 5) установлено, что повышение температуры испытаний практически не оказывает влияния на прочностные характеристики материала с малой степенью пластической деформации: изменения $\sigma_{0.01}$ составляют менее 6 %, изменения $\sigma_{0.2}$ — менее 2 %. Наиболее значительно температура испытаний сказывается на σ_b — с повышением температуры данная характеристика снизилась на ~10 %.

В отличие от механических свойств полуфабрикатов, определяемых при малой пластической деформации ($\sigma_{0.2}$, $\sigma_{0.01}$), коэффициент Рамберга – Осгуда понижается с увеличением температуры испытаний от -70 до +125 °С (рис. 6).

Для параметрического описания зависимости коэффициента Рамберга – Осгуда, полученного при растяжении, от направления вырезки образцов относительно проката использовали тригонометрические функции. При этом связь коэффициента Рамберга – Осгуда для каждой температуры и функции косинуса с аргументом в виде угла между направлением проката и направле-

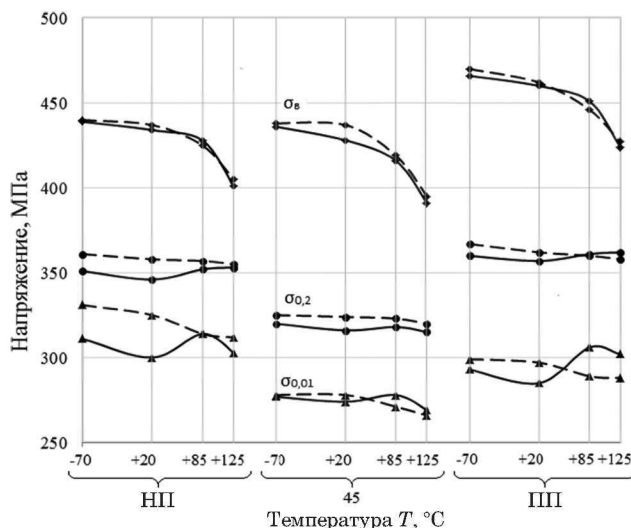


Рис. 5. Средние значения механических характеристик из листов 1 (—) и 3 мм (---) при растяжении при температурах -70, +20, +85, +125 °С

Fig. 5. Average values of the mechanical characteristics of 1 (—) and 3 mm sheets (---) of 1441RT1 alloy under tension at temperatures of -70, +20, +85, +125 °C

нием вырезки характеризуется линейной зависимостью, выраженной формулой

$$n_i = A_i \cos(\theta + \alpha_i) + B_i, \quad (7)$$

где i — индекс полуфабриката (i равно 1 и 2 для листов 1 и 3 мм); θ — угол между направлением проката и направлением вырезки образца (θ равно 0, 45 и 90° для направлений соответственно НП и ПП; α_i — константа смещения ($\alpha_1 = 0$ — для листа 1 мм; $\alpha_2 = \pi/2$ — для листа 3 мм); A_i и B_i — коэффициенты уравнения.

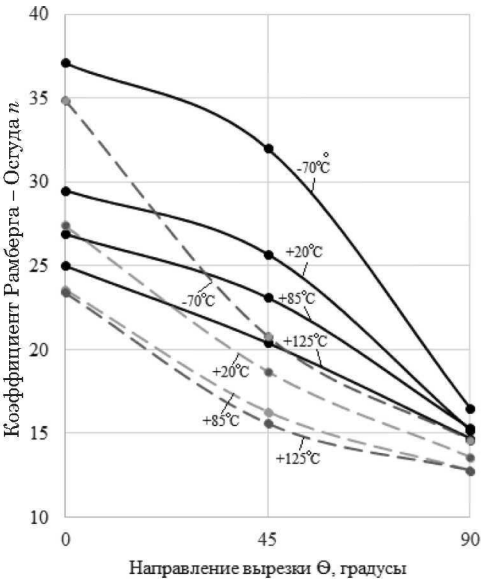


Рис. 6. Средние значения коэффициента Рамберга – Осгуда образцов из листов 1 (—) и 3 мм (---) при растяжении при температурах -70, +20, +85, +125 °C

Fig. 6. Average values of the Ramberg – Osgood coefficient of 1 (—) and 3 mm (---) sheet specimens under tension at a temperature of -70, +20, +85, +125 °C

Параметрическую связь коэффициентов уравнения с направлением вырезки и температурой испытаний определяли следующим образом. С помощью метода наименьших квадратов при фиксированной температуре находили неизвестные коэффициенты A_i и B_i для каждого полуфабриката. При этом регрессионный анализ

данных с достоверностью аппроксимации $R^2 \geq 0,97$ позволил установить, что изменение коэффициентов A_1 и A_2 от направления вырезки одинаково. Логарифмы коэффициентов A (среднее между A_1 и A_2), B_1 и B_2 связаны с температурой линейно ($R^2 \geq 0,92$), поэтому дальнейший регрессионный анализ проводили в форме

$$C_i = D_i \exp(E_i T), \tag{8}$$

где T — температура испытаний, °C; C_i — коэффициенты A , B_1 и B_2 из уравнения (7); D_i , E_i — коэффициенты уравнения (при $i = 1$ для A ; i равно 2 и 3 для B_1 и B_2).

С учетом найденных коэффициентов определены параметрические связи коэффициента Рамберга – Осгуда с направлением вырезки образца относительно направления проката и с температурой испытаний для листов сплава 1441РТ1 толщиной 1 и 3 мм соответственно:

$$n(\theta, T) = 16,2e^{-0,0019T}(\cos(\theta) + 1), \tag{9}$$

$$n(\theta, T) = 16,2e^{-0,0019T}(\cos(\theta + \pi/2) + 1,88). \tag{10}$$

Для сравнения в табл. 2 приведены значения коэффициента n , рассчитанные по уравнениям (9) и (10), и полученные по диаграммам деформирования. Повышение температуры оказывает наибольшее влияние на изменение коэффициента Рамберга – Осгуда в направлении НП и практически не влияет на него в направлении ПП. С точки зрения механики кристаллитов [19] ко-

Таблица 2. Значения коэффициента Рамберга – Осгуда для листов 1 и 3 мм, для разных температур и направлений вырезки образцов, полученные при испытаниях и расчетом по формулам (9) и (10) соответственно

Table 2. Values of the Ramberg-Osgood coefficient for 1- and 3-mm sheets for different temperatures and directions of specimen cutting obtained during tests and calculations by formulas (9) and (10), respectively

T, °C	Θ, град.	Лист 1 мм		Лист 3 мм			
		Экспериментальные данные		Расчет по (9)		Расчет по (10)	
		n	S	n	n	S	n
-70	0	37,1	5,16	37,0	34,9	1,32	34,8
-70	45	32,0	3,81	31,6	20,8	0,96	21,7
-70	90	16,5	0,90	18,5	14,6	0,48	16,3
+20	0	29,5	2,54	31,2	27,4	0,61	29,3
+20	45	25,7	1,19	26,6	18,7	0,89	18,3
+20	90	15,2	1,12	15,6	13,6	0,38	13,7
+85	0	26,9	0,61	27,6	23,6	0,59	25,9
+85	45	23,1	0,72	23,5	16,3	0,29	16,2
+85	90	15,3	0,99	13,8	12,8	0,34	12,1
+125	0	25,0	1,48	25,6	23,4	0,74	24,0
+125	45	20,4	0,55	21,8	15,6	0,31	15,0
+125	90	14,7	1,09	12,8	12,8	0,26	11,2

Примечание. S — среднеквадратическое отклонение.

эффицент Рамберга – Осгуда должен описывать скорость включения объемов разноориентированных кристаллов в пластическую деформацию (по механизму сдвига) при заданных условиях деформирования материала. Повышение температуры воздействия на материал изменяет характер начала пластического течения. Полученные результаты свидетельствуют о лучшей стабильности материала в направлении ПП и меньшей устойчивости к температурному воздействию в направлениях НП и 45°.

При этом на уровень коэффициента будет влиять наличие той или иной характерной текстуры, сформированной при различных технологиях получения полуфабрикатов, в нашем случае — при прокатке. Микроструктурный анализ не выявил анизотропию, размер зерна в направлениях НП и ПП одинаковый для обеих толщин: 12,61 и 12,66 мкм — для толщины 1 мм; 12,98 и 13,21 мкм — для толщины 3 мм.

Характеры кристаллографических текстур для листов толщиной 1 и 3 мм схожие и отличие заключается в разном соотношении текстурных компонент (рис. 7). Кристаллографическая тек-

стура позволяет оценить характер анизотропии механических свойств, связанной с анизотропной природой кристаллической решетки отдельных кристаллитов. Предельные случаи — острая текстура, при которой анизотропия максимальна, стремящаяся к состоянию монокристалла, и рассеянная текстура, при которой расположение кристаллитов случайное, позволяющая получить изотропное состояние материала. Соответствие обратных полюсных фигур распределению фактора Тейлора позволяет провести анализ характера анизотропии механических свойств.

Величины интегрального фактора Тейлора для одинаковых направлений вырезки имеют близкие значения для разных листовых полуфабрикатов (рис. 8, а), что закономерно исходит из схожести текстурного состояния. Поперек направления прокатки значения фактора Тейлора для обеих толщин листов самые высокие, а при направлении 45° — наименьшие, что указывает на вероятную связь с характеристиками прочности. По определению интегральный фактор Тейлора характеризует общую величину напряжений, приводящих к пластическому деформирова-

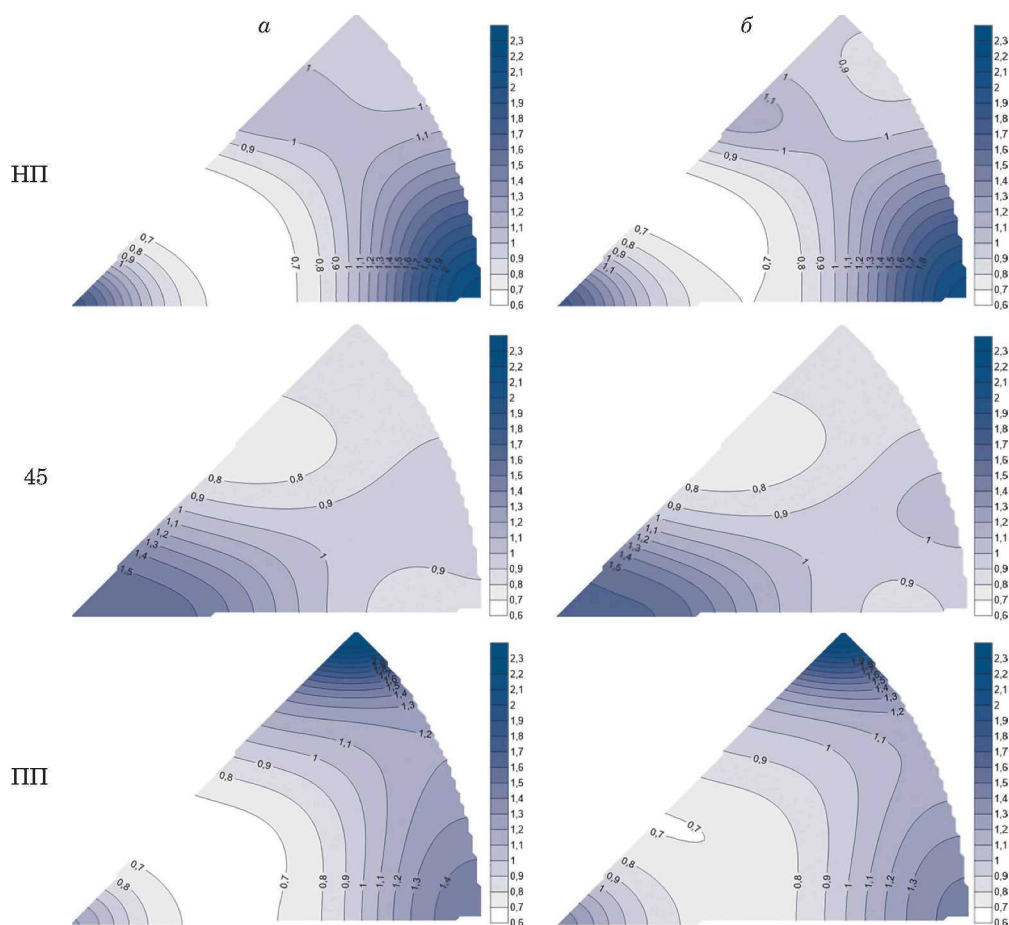


Рис. 7. Обратные полюсные фигуры для листов 1 (а) и 3 мм (б) для внешних направлений НП, 45°, ПП

Fig. 7. Inverse pole figures for 1 (a) and 3 mm (b) sheets for external directions L, 45°, LT

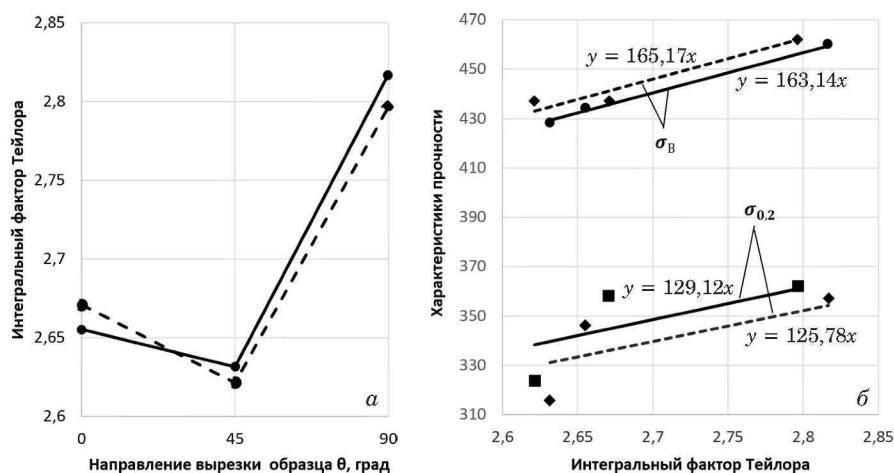


Рис. 8. Связь интегрального фактора Тейлора для листов толщиной 1 (—) и 3 мм (---) с направлением вырезки образцов (а) и характеристиками прочности $\sigma_{0.2}$ и σ_B (б), где линии — аппроксимации по формуле (5)

Fig. 8. Correlation of the integral Taylor factor for 1 (—) and 3-mm (---) sheets with the: а — direction of specimen cutting; б — strength characteristics $\sigma_{0.2}$ and σ_B (lines mark approximations by formula (5))

нию всего объема разноориентированных кристаллитов. Поэтому связь с характеристиками начала пластического течения (в частности, с $\sigma_{0.01}$ и $\sigma_{0.2}$), когда необратимые деформации наблюдаются во всем макрообъеме материала, должна быть более выражена, чем для случая окончательного этапа равномерного пластического деформирования (в области напряжений временного сопротивления σ_B), когда текстурное состояние материала максимально отличается от первоначального. Однако наблюдается обратная зависимость (рис. 8, б), где постоянство напряжения сдвига, вычисленное по интегральному фактору Тейлора в соответствии с формулой (5), наиболее выражено для временного сопротивления; достоверность аппроксимации R^2 по нелинейному методу наименьших квадратов для $\sigma_{0.2}$ равна 0,56 – 0,58, а для σ_B — 0,92 – 0,99). Другой подход [13, 15], связывающий текстуру с начальными этапами пластического течения и заключающийся в нормировании пределов текучести и интегральных факторов Тейлора на соответствующие величины по направлению 45, также не подтвердил наличие корреляции для исследованных листовых полуфабрикатов.

Заключение

Прочностные характеристики при растяжении, сжатии, смятии листов толщиной 1 и 3 мм алюминий-литиевого сплава 1441PT1 системы Al – Cu – Mg – Li изменяются по-разному в зависимости от направления вырезки образцов (НП, 45, ПП) относительно направления проката. Поэтому пересчет недостающих характеристик через единый коэффициент пропорциональности, а также распространение закономерностей изме-

нения диаграмм растяжения, сжатия и смятия для конкретного направления вырезки образцов на остальные направления могут вносить ошибку в последующие прочностные расчеты. Выявлена зависимость между кристаллографической текстурой и временным сопротивлением при растяжении образцов, вырезанных в различных направлениях проката.

Для получения коэффициента Рамберга – Осгуда по результатам механических испытаний предложен оптимальный алгоритм расчета, который включает регрессионный анализ диаграмм деформирования по трем неизвестным. Это позволяет исключить из расчетов влияние нелинейности, возникающей при начальном нагружении образца или при переходе к его упругопластическому деформированию.

С ростом температуры воздействия механические свойства полуфабрикатов в области малых пластических деформаций ($\sigma_{0.01}$, $\sigma_{0.2}$) остаются практически неизменными, а коэффициент Рамберга – Осгуда понижается. При этом характер снижения коэффициента для каждого направления вырезки образцов и толщины листа индивидуален. Наименьшее влияние температуры на значения и разброс коэффициента Рамберга – Осгуда установлено в направлении поперек проката. Показано, что для полного описания механических свойств материала в области малых пластических деформаций, помимо традиционных характеристик, необходимо определять указанный коэффициент.

Предложено уравнение, связывающее коэффициент Рамберга – Осгуда для двух полуфабрикатов сплава 1441PT1 (листов толщиной 1 и 3 мм) с направлением вырезки образцов и с температурой испытаний. Расчет по уравнениям по-

зволит прогнозировать динамику пластического деформирования полуфабриката до предела текучести для всех направлений нагружения относительно направления проката в диапазоне температур от -70 до $+125$ °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Антипов В. В., Ключкова Ю. Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмо-стеклопластики на их основе / Цветные металлы. 2016. № 8(884). С. 86 – 91.
2. Авиационный справочник. Расчетные значения характеристик авиационных металлических конструкционных материалов. Вып. 4. — М.: ОАК, 2012. С. 302.
3. Коновалов В. В. Методология аттестации конструкционных металлических материалов планера самолета / Труды ЦАГИ. 2013. Вып. 2725. С. 214.
4. Гриневич А. В., Лаптев А. Б., Скрипачев С. Ю., Нужный Г. А. Матрица прочностных характеристик для оценки предельных состояний конструкционных металлических материалов / Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2(51). С. 67 – 74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74
5. Kulak G. L., Fischer J. W., Struik J. H. A. Guide to Design Criteria for Bolted and Riveted Joints. — John Wiley & Sons Inc., 2001. — 352 p.
6. Александрова О. В., Маркочев В. М. Математическое описание диаграмм деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 4. С. 49 – 53.
7. Avtaev V. V., Yakovlev N. O. Digital Image Correlation Method Study of the Static Fracture Toughness and the Fracture Strength of a Thin-Sheet Aluminum Alloy / Russian Metallurgy. 2020. N 10. P. 1207 – 1212. DOI: 10.1134/S0036029520100043
8. Ерасов В. С., Яковлев Н. О., Нужный Г. А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 440 – 448.
9. Ramberg W., Osgood W. R. Description of stress-strain curves by three parameters. NACA Technical Note, 902 (1943).
10. Atlas of stress-strain curves. 2nd ed. — USA: ASM International, 2002. P. 816.
11. Metallic materials properties development and standardization (MMPDS-02). 2005. P. 1826.
12. Nieslony A., Dsoki C., Kaufmann H., Krug P. New method for evaluation of the Manson – Coffin – Basquin and Ramberg – Osgood equations with respect to compatibility / International Journal of Fatigue. 2008. N 30. P. 1967 – 1977.
13. Фридляндер И. Н., Шамрай В. Ф., Бабареко А. А. и др. Текстура листа из сплава 1430 системы Al – Li-Mg – Cu и анизотропия его предела текучести / Металлы. 1999. № 2. С. 79 – 84.
14. Ключкова Ю. Ю., Ключков Г. Г., Романенко В. А., Попов В. И. Структура и свойства листов из высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4. С. 3 – 8. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-3-8
15. Бетофен С. Я., Антипов В. В., Князев М. И., Оглодков М. С. Исследование влияния термической обработки на фазовый состав, текстуру и механические свойства сплава В-1461 системы Al – Cu – Li / Металлы. 2015. № 6. С. 77 – 84.
16. Сулимина Я. В., Яковлев Н. О., Ерасов В. С. и др. Современные методики испытаний металлических материалов на смятие / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 7. С. 41 – 49. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-41-49
17. Guo X., Zhang S., Ma Y., et al. Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al – Li alloys: A review / Journal Of Advanced Research. 2018. Vol. 10. P. 49 – 67.
18. Ерасов В. С., Нужный Г. А. Определение характеристик смятия при механических испытаниях / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 1. С. 14 – 21.
19. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: учебник для вузов. — М.: МИСиС, 1997. — 527 с.

REFERENCES

1. Kablov E. N., Antipov V. V., Klochkova Yu. Yu. Aluminum-lithium alloys of a new generation and laminated aluminum-fiberglass based on them / Tsvet. Met. 2016. N 8(884). P. 86 – 91 [in Russian].
2. Aviation directory. Calculated values of characteristics of aviation metal structural materials. Issue 4. — Moscow: OAK, 2012. P. 302 [in Russian].
3. Kononov V. V. Certification methodology of the airframe structural metal materials / Tr. TsAGI. 2013. Issue 2725. P. 214 [in Russian].
4. Grinevich A. V., Laptev A. B., Skripachev S. Y., Nuzhnyi G. A. A matrix of strength characteristics for assessing the limiting states of structural metal materials / Aviats. Mater. Tekhnol. 2018. N 2(51). P. 67 – 74 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74
5. Kulak G. L., Fischer J. W., Struik J. H. A. Guide to Design Criteria for Bolted and Riveted Joints. — John Wiley & Sons Inc., 2001. — 352 p.
6. Aleksandrova O. V., Markochev V. M. Mathematical description of deformation diagrams / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 4 [in Russian].
7. Avtaev V. V., Yakovlev N. O. Digital Image Correlation Method Study of the Static Fracture Toughness and the Fracture Strength of a Thin-Sheet Aluminum Alloy / Russian Metallurgy. 2020. N 10. P. 1207 – 1212. DOI: 10.1134/S0036029520100043
8. Erasov V. S., Yakovlev N. O., Nuzhnyi G. A. Qualification tests and the study of aviation materials strength / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 440 – 448 [in Russian].
9. Ramberg W., Osgood W. R. Description of stress-strain curves by three parameters. NACA Technical Note, 902 (1943).
10. Atlas of stress-strain curves. 2nd ed. — USA: ASM International, 2002. P. 816.
11. Metallic materials properties development and standardization (MMPDS-02). 2005. P. 1826.
12. Nieslony A., Dsoki C., Kaufmann H., Krug P. New method for evaluation of the Manson – Coffin – Basquin and Ramberg – Osgood equations with respect to compatibility / International Journal of Fatigue. 2008. N 30. P. 1967 – 1977.
13. Fridlyander I. N., Shamrai V. F., Babareko A. A., et al. The sheet of alloy 1430 of the Al – Li – Mg – Cu system texture and the anisotropy of its yield strength / Metally. 1999. N 2. P. 79 – 84 [in Russian].
14. Klochkova Yu. Yu., Klochkov G. G., Romanenko V. A., Popov V. I. Structure and properties of sheets from high-strength aluminum-lithium alloy V-1469 / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 4. P. 3 – 8 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-3-8
15. Betsofen S. Ya., Antipov V. V., Knyazev M. I., Oglodkov M. S. Influence research of heat treatment on the alloy V-1461 of the Al – Cu – Li system phase composition, texture and mechanical properties / Metally. 2015. N 6. P. 77 – 84 [in Russian].
16. Sulimina Ya. V., Yakovlev N. O., Erasov V. S., et al. The modern methods of pin-type bearing test of metallic materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 7. P. 41 – 49 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-41-49
17. Guo X., Zhang S., Ma Y., et al. Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al – Li alloys: A review / Journal Of Advanced Research. 2018. Vol. 10. P. 49 – 67.
18. Erasov V. S., Nuzhnyi G. A. Determination of the pin-type bearing characteristics at mechanical tests / Vse Mater. Éntsikloped. Sprav. 2012. N 1. P. 14 – 21 [in Russian].
19. Shtremel M. A. The alloys strength. Part 2. Deformation. — Moscow: MISiS, 1997. — 527 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-66-72>

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ИЗГИБА МАЛОРАЗМЕРНЫХ ДИСКОВ НА КОЛЬЦЕВОЙ ОПОРЕ

© Владимир Юрьевич Гольцев¹, Евгений Григорьевич Григорьев^{2*}, Андрей Вениаминович Осинцев¹, Александр Сергеевич Плотников¹, Алексей Сергеевич Седегов^{2,3}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31.

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. Мерджанова Российской Академии наук (ИСМАН), Россия, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 8; *e-mail: eugengrig@mail.ru

³ Национальный исследовательский технический университет МИСиС, Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4.

*Статья поступила 15 марта 2022 г. Поступила после доработки 10 мая 2022 г.
Принята к публикации 31 мая 2022 г.*

Рассмотрен ряд методов испытания на изгиб тонких дисков на кольцевой опоре, предназначенных для определения прочности на разрыв хрупких материалов. Методы различаются типом нагружающего индентора (с плоским, сферическим или тороидальным наконечниками), опорными приспособлениями и расчетными уравнениями для определения разрушающего напряжения. Приведены результаты испытания образцов на кольцевой опоре, изготовленных из двух модельных материалов — чугуна и графита, различающихся степенью хрупкости. Показано, что расчетная прочность испытанных материалов зависит от характера разрушения образцов и вида диаграммы изгиба. Образцы из чугуна разрушались после значительной пластической деформации (характерна диаграмма изгиба, переходящая через максимум), а прочность образцов на разрыв соответствовала прочности материала при сжатии, т.е. в несколько раз превышала прочность при растяжении. Образцы из графита разрушались хрупко (на линейном участке диаграммы изгиба), и расчетное значение прочности было сопоставимо с прочностью материала при растяжении. Сделан вывод, что применение метода испытания тонких дисковых образцов на кольцевой опоре для определения прочности материала при растяжении обосновано лишь в случае абсолютно хрупкого разрушения образцов, для которых характерна диаграмма изгиба, аналогичная диаграмме разрушения образцов из графита. Двумя методами (с плоским и сферическим наконечниками) испытаны одинаковые дисковые образцы из оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного спекания. В обоих случаях диаграмма изгиба образцов из оксида алюминия была такой же, как и образцов из графита, т.е. их разрушение происходило на начальном линейном участке диаграммы абсолютно хрупко. Сравнительные результаты испытания образцов из оксида алюминия с учетом данных испытания образцов из модельных материалов (чугуна и графита) показали, что наиболее обоснованными являются испытания на кольцевой опоре дисков с применением индентора с плоским наконечником. Образцы должны быть изготовлены из хрупких материалов, для которых диаграмма изгиба линейна вплоть до разрушения образца.

Ключевые слова: изгиб диска на кольцевой опоре; прочность на разрыв; малоразмерные образцы; нагружающий индентор.

ANALYSIS OF THE METHODS FOR BENDING SMALL-SIZED DISKS ON A RING SUPPORT

© Vladimir Yu. Goltsev¹, Eugeny G. Grigoryev^{2*}, Andrey V. Osintsev¹, Aleksandr S. Plotnikov¹, Aleksey S. Sedegov^{2,3}

¹ National Research Nuclear University “MEPhI”, 31, Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia.

² Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences, 8, Akademika Osipyana ul., Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia; *e-mail: eugengrig@mail.ru

³ National University of Science and Technology “MISIS”, 4 Leninskiy prosp., Moscow, 119049, Russia.

Received March 15, 2022. Revised May 10, 2022. Accepted May 31, 2022.

A number of methods for testing bending of thin discs on an annular support designed to determine the tensile strength of brittle materials, are considered. The methods differ in the type of a loading indenter

(with flat, spherical, or toroidal tips), support devices, and calculation equations for determination of the breaking stress. The results of testing samples on an annular support made of two model materials which differ in the degree of brittleness, i.e., cast iron and graphite, are presented. It is shown that the calculated strength of the tested materials depends on the character of the sample destruction and on the type of bending diagram. Cast iron samples were destructed under a significant plastic deformation (characteristic bending diagram passed through the maximum), and the tensile strength of the samples corresponded to the compressive strength of the material being several times higher than the tensile strength of the material. Graphite samples underwent brittle fracture (within the linear section of the bending diagram), and the calculated strength value was comparable to the tensile strength of the material. A conclusion is made that the use of the test method of thin disk samples on an annular support for determination of the tensile strength of the material is substantiated only in the case of absolutely brittle fracture of samples with a bending diagram similar to the fracture diagram of graphite samples. Disk samples made of aluminum oxide obtained by electro-pulse sintering were tested using two methods (with flat and spherical tips). In both cases, the bending diagram of aluminum oxide samples was similar to that of graphite samples, i.e., their destruction occurred at the initial linear section of the diagram and was absolutely brittle. The results of comparative testing of the samples made of aluminum oxide, taking into account the results of testing samples made of model materials (cast iron and graphite), showed that tests on the annular support of disks using a flat-tipped indenter are the most grounded. The samples should be made of brittle materials having a linear bending diagram up to the sample destruction.

Keywords: disk bending on an annular support; tensile strength; small-sized samples; loading indenter.

Введение

Активное развитие технологии консолидации порошковых материалов с применением электромагнитных полей [1 – 8] способствовало совершенствованию методов оценки хрупкой прочности материалов при испытании малоразмерных образцов. Очевидно, что наиболее простым является метод изгиба диска на кольцевой опоре, предложенный в 1948 г. [9]. При испытании стальных дисков толщиной 3 и диаметром 58 мм из стали 30ХГСА, закаленных и отпущенных при различных температурах, определяли нагрузку и прогиб при разрушении образцов. В дальнейшем на основе этого метода была принята методика испытания дисков на кольцевой опоре, нагружаемых центрально индентором с плоским наконечником [10]. В работе [11] данная схема обоснована для испытания малоразмерных дисков диаметром 10 и толщиной от 1 мм. В последние годы предложен ряд новых методов изгиба тонких дисков на кольцевой опоре [12 – 14]. Все они основаны на теории Тимошенко [15] и различаются опорными приспособлениями, нагружающими инденторами и, соответственно, расчетными формулами для определения прочности материала по результатам испытания образцов. Некоторые из них стандартизованы. Естественно, возникает вопрос о соотношении результатов испытания одних и тех же образцов при использовании различных методов. Цель данного исследования — сопоставление результатов изгиба на кольцевой опоре одинаковых дисковых образцов из α -оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного спекания, с применением трех типов инденторов — с плоской торцевой, сферической и тороидальной поверхностями.

Методы испытания тонких дисков на изгиб на кольцевой опоре

Рассмотрим три метода изгиба тонких дисков на кольцевой опоре. Разрушающие напряжения (прочность материала) определяли по формулам теории изгиба тонких пластин в предположении разрушения диска под действием максимальных растягивающих напряжений.

Наиболее простой из них — изгиб диска на кольцевой опоре, нагружаемого индентором с плоским наконечником [10] (рис. 1). Разрушающее напряжение рассчитывают по максимальной нагрузке ($P_{\max}$), выдерживаемой образцом до разрушения, при линейной диаграмме нагрузка P – прогиб f по формуле

$$\sigma = \frac{3P_{\max}}{8\pi h^2} \left[4 - (1 - \mu) \left(\frac{d}{D} \right)^2 + 4(1 + \mu) \ln \frac{d}{D} \right], \quad (1)$$

где h — толщина диска; d и D — диаметры плоской поверхности наконечника пуансона и опоры соответственно; μ — коэффициент Пуассона.

Формула (1) получена в предположении равномерного распределения давления по пятну контакта индентора с диском и шарнирного опирания диска на внутреннюю кромку кольцевой опоры, а также того, что диаметр диска несущественно превышает внутренний диаметр кольцевой опоры. В данном месте применяют смазки для снижения трения между образцом и опорой, а также индентором и направляющей обоймой. Чтобы обеспечить равномерность контактного давления между индентором и образцом, диаметр контактной части индентора выбирают относительно небольшим.

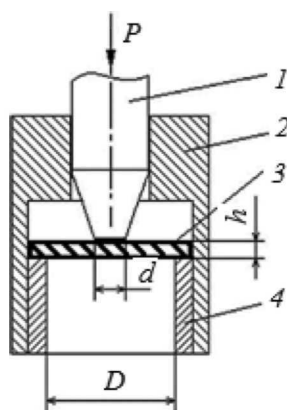


Рис. 1. Схема изгиба диска на кольцевой опоре, нагружаемого индентором с плоским наконечником: 1 — индентор; 2 — обойма — направляющая; 3 — образец; 4 — опорное кольцо

Fig. 1. Diagram of disk bending on an annular support loaded with an indenter with a flat tip: 1 — indenter; 2 — guide cage; 3 — sample; 4 — support ring

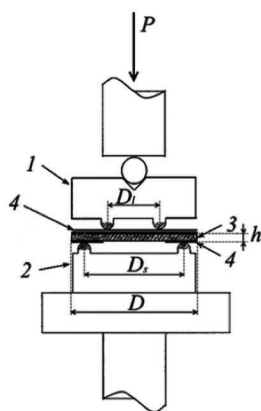


Рис. 2. Схема испытания в соответствии со стандартом [12]: 1 — нагружающее приспособление; 2 — опорное приспособление; 3 — образец; 4 — прокладки для равномерности нагрузки и снижения трения

Fig. 2. Test scheme in accordance with the ASTM C1499-09 Standard: 1 — loading device; 2 — support device; 3 — sample; 4 — gaskets for load uniformity and friction reduction

Метод испытания, описанный в стандарте [12], предусматривает опирание и нагружение образца через специальные приспособления с тороидальными поверхностями (рис. 2). Данная схема исключает нарушение равномерного контактного давления между индентором и образцом, что делает ее более совершенной по сравнению в вышеописанной. Испытывают образцы как после механической обработки, так и без нее. В последнем случае применяют специальные прокладки для выравнивания нагрузки по нагружаемому кольцу. Кроме того, используют прокладки или смазки для снижения трения между

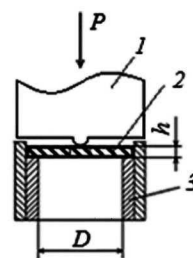


Рис. 3. Схема испытания диска на кольцевой опоре нагружающим индентором со сферическим наконечником: 1 — нагружающий индентор; 2 — образец; 3 — опорное кольцо

Fig. 3. Test scheme for a disk on an annular support loaded by an indenter with a spherical tip: 1 — loading indenter; 2 — sample; 3 — support ring

образцом и приспособлениями. Разрушающее напряжение рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{3P}{2\pi h^2} \left[(1 - \mu) \frac{D_s^2 - D_l^2}{2D^2} + (1 + \mu) \ln \frac{D_s}{D_l} \right], \quad (2)$$

где P — максимальная нагрузка при разрушении диска; h — толщина диска. Формула (2) получена для расчетной схемы диска диаметром D , нагруженного силой, распределенной по кругу диаметром D_l , и опертого без трения по диаметру D_s . Диаметры контактных поверхностей нагружающего и опорного приспособлений и размеры образца выбирают таким образом, чтобы удовлетворить ряду ограничений:

$$0,2 \leq \frac{D_l}{D_s} \leq 0,5, \quad \frac{D_s}{10} \geq h \geq \sqrt{\frac{2\sigma_f D_s^2}{3E}}, \quad 2 \leq \frac{D - D_s}{h} \leq 12,$$

где σ_f — ожидаемое напряжение разрушения материала образца; E — модуль упругости материала образца.

В работе [13] предложена схема испытания тонких дисков на кольцевой опоре нагружающим индентором со сферическим наконечником диаметром 2 мм (рис. 3).

Разрушающее напряжение вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{P}{h^2} \left[(1 + \mu) \left(0,485 \ln \frac{D}{2h} + 0,52 \right) + 0,48 \right], \quad (3)$$

которая получена из расчетной схемы диска, нагруженного точечной силой в центре и шарнирно опертого по контуру. Напряжения, определяемые формулой (3), достигаются в малой области под индентором, на противоположной от него поверхности. Это имеет значение для неоднородных образцов, когда область локализации напряжений меньше характерного размера неоднород-

ности материала. При испытании по данной схеме важное требование — обеспечение соосности опорного кольца и индентора. Кроме того, как и в случае испытания диска на кольцевой опоре с нагружением индентором с плоским наконечником, диаметр образца не должен значительно превышать внутренний диаметр опорного кольца. Несоблюдение этих требований приводит к нарушению границ применения формулы (3). Авторы метода не оговаривали эти границы по соотношению размеров.

Кроме рассмотренных выше методик, можно также отметить стандарт [14], в котором отмечены требования и методы тестирования стоматологических керамик. В нем приведена методика испытания таких керамик по схеме нагружения индентором с плоским наконечником и опиранием на три точки. Стандарт предписывает использование в качестве опоры трех шариков диаметром $4,5 \pm 2$ мм, расположенных на окружности 11 ± 1 мм через 120° . Нагружение проводят индентором с плоским наконечником диаметром $1,4 \pm 0,2$ мм. Образцы имеют диаметр 14 ± 2 мм и толщины $1,2 \pm 0,2$ мм или $1,5 \pm 0,5$ мм в зависимости от типа керамики. Разрушающие напряжения рассчитывают по формуле

$$\sigma = -0,2387 \frac{P}{h^2} \left[(1 + \mu) \ln \left(\frac{D_l}{D} \right)^2 + \frac{1 - \mu}{2} \left(\frac{D_l}{D} \right)^2 - (1 + \mu) \left(1 + \ln \left(\frac{D_s}{D} \right)^2 \right) - (1 - \mu) \left(\frac{D_s}{D} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где D_l и D_s — диаметры расположения опорных шариков и индентора соответственно.

Образцы для испытаний

Для исследования использовали диски из оксида алюминия, изготовленные методом спарк-плазменного спекания (СПС). Исходным материалом служил порошок Al_2O_3 со средним размером частиц 1 мкм сферической формы, полученный в плазме электродугового разряда [16]. Процесс СПС проводили в вакууме на установке LABOX-625 в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 15 мм при постоянном давлении на спекаемый образец 50 МПа. Скорость нагрева образцов составляла $100^\circ C/мин$, максимальная температура спекания — $1350^\circ C$, выдержка при максимальной температуре спекания — 10 мин. Скорость охлаждения образцов от максимальной температуры спекания до $600^\circ C$ составляла $50^\circ C/мин$, дальнейшее охлаждение проходило при отключенном источнике тока естественным путем. Спеченные образцы представляли собой диски толщиной 2 – 3 мм.

Испытания дисковых образцов на изгиб на кольцевой опоре

В [17] представлены результаты сравнительных испытаний одинаковых дисков из чугуна и графита по схемам, приведенным на рис. 1 и 3. Отмечен различный характер диаграмм нагрузка – прогиб дисков из чугуна и графита. Для чугуна характерен плавный переход через максимум нагрузки, без скачков трещин, что обычно присуще пластичным материалам. При испытании графитовых образцов наблюдали практически линейную диаграмму нагрузка – прогиб до максимальной нагрузки, а затем — скачкообразное распространение трещин до полного разрушения образцов, характерное для хрупких материалов. Приведенные диаграммы свидетельствуют о том, что графит является более хрупким материалом, чем чугун.

Для чугунных дисков средние расчетные значения прочности, определенные по результатам испытания образцов по двум схемам, оказались существенно больше, чем прочность материала на растяжение. Отмечен значительный разброс значений при испытании по схеме на рис. 3, которые оказались на 30 % выше, чем по схеме на рис. 1. Из этого следует, что для материалов, проявляющих себя при испытании как пластичные, метод изгиба диска на кольцевой опоре не может быть использован для определения их сопротивления разрыву (прочности на растяжение).

Прочность графита, определенная по результатам испытания на изгиб дисковых образцов с использованием плоского индентора, оказалась близка прочности на растяжение графита. Она превысила прочность материала при растяжении на 28 %. Расчетное значение прочности графита на растяжение при испытании образцов по схеме, представленной на рис. 3, оказалось почти в два раза больше истинного. Несмотря на то, что диапазон нагрузок разрушения образцов графита, испытанных по обеим схемам (см. рис. 1 и 3), оказался одинаковым, средние расчетные значения прочности различались существенно (на 30 % больше при использовании схемы на рис. 3). Этот эффект будет объяснен ниже.

В таблице представлены результаты изгиба на кольцевой опоре дисков оксида алюминия Al_2O_3 с применением инденторов двух типов. При расчете разрушающего напряжения приняли $\mu = 0,24$.

На рис. 4 приведены характерные диаграммы изгиба дисков оксида алюминия, полученные с применением инденторов с плоским и сферическим наконечниками.

Разрушение дисков оксида алюминия было абсолютно хрупким с динамическим разделением на мелкие осколки при максимальной нагрузке и

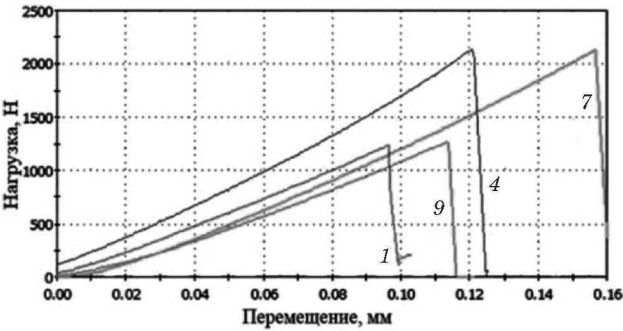


Рис. 4. Характерные диаграммы изгиба дисков на кольцевой опоре, полученные с применением инденторов с плоским и сферическим наконечниками: цифрами обозначены номера образцов в таблице

Fig. 4. Characteristic bending diagrams of disks on an annular support obtained using indenters with flat and spherical tips: figures mark the sample number in the table

линейных диаграммах изгиба вплоть до разрушения. Это свидетельствует о том, что оксид алюминия по сравнению с графитом является более хрупким материалом. В этой связи можно ожидать, что при изгибе дисков оксида алюминия индентором с плоским наконечником будет получено истинное сопротивление материала разрыву с учетом тенденции приближения расчетной прочности материалов по формуле (1) к истинному значению прочности при растяжении с увеличением хрупкости (от чугуна к графиту и оксиду алюминия). При этом предпочтение следует отдать методу испытания дисковых образцов на кольцевой опоре с использованием индентора с плоским наконечником по сравнению с применением индентора со сферическим наконечником. Результаты испытания дисков оксида алюминия с применением индентора со сферическим наконечником оказались выше на 23 % и имели существенно больший разброс значений (см. таблицу).

Анализируя результаты испытаний, представленные на рис. 4 и в таблице, и учитывая

данные испытания образцов из графита [17], можно отметить следующее.

1. Диапазон нагрузок хрупкого разрушения образцов (графит, оксид алюминия) двумя методами испытания практически одинаков, тогда как разрушающие напряжения значительно отличаются.

2. Различие разрушающих напряжений уменьшается (от 1,5 до 1,2 раза) с увеличением толщины образцов.

Разберем этот эффект. Учитывая единый диапазон нагрузок разрушения образцов двумя методами, представим формулы (1) и (3) в виде произведения одинакового параметра P/h^2 , имеющего размерность напряжения, и безразмерных коэффициентов k_1 и k_3 соответственно для формул (1) и (3). Таким образом, разрушающие напряжения отличались зависимостями констант k_1 и k_3 от входящих в них величин. Так, в формулу для коэффициента k_1 входят коэффициент Пуассона μ , отношение диаметров D/d , которые не зависят от толщины испытываемого образца. Коэффициент k_3 зависит от коэффициента Пуассона и отношения диаметра опорного кольца к толщине образца ($D/2h$), что, естественно, приводит к изменению k_3 при варьировании толщины испытываемого образца. На рис. 5 приведена зависимость коэффициентов k_1 , k_2 и k_3 от толщины испытываемого образца.

Зависимость коэффициента k_3 от толщины образца практически линейная, причем увеличение h от 1,4 до 2,7 мм (допустимый диапазон изменения толщины для образца диаметром 15 мм, испытываемого на кольцевой опоре) приводит к снижению k_3 с 2,07 до 1,66 при $\mu = 0,3$. В этом диапазоне толщин k_3 всегда больше k_1 , равного 1,23 при $\mu = 0,3$ и 1,17 при $\mu = 0,2$. Изменение μ с 0,3 на 0,2 практически не сказывается на коэффициентах k_1 и k_3 . Анализируя с этих же позиций соотношения между результатами, полученными при применении сферического и торои-

Результаты испытания дисков из оксида алюминия
The results of testing aluminum oxide discs

Образец	Наконечник индентора	h , мм	P_{max} , Н	σ_{max} , МПа	$\langle \sigma_{max} \rangle$, МПа
1	Плоский	2,7	1240	204	250
2		3,2	1920	225	
3		2,4	1290	269	
4		3,0	2140	285	
5		3,0	2025	270	
6	Сферический	2,3	883	284	308
7		3,2	2130	313	
8		2,2	713	255	
9		2,6	1270	306	
10		2,7	1750	385	

дального наконечников, и данными расчета по формулам (2) и (3) в предположении совпадения нагрузок разрушения образцов одинаковой толщины, приходим к выводу, что расхождение будет еще больше (соотношение между коэффициентами k_2 и k_3).

Для оценки сопротивления разрыву образцов толщиной более 3 мм при диаметре 15 мм необходимо использовать другие методы испытания, например, диаметрально сжатие («бразильский тест») [18].

Заключение

Показано, что расчетная прочность дисков, испытанных на изгиб на кольцевой опоре, зависит от характера их разрушения, вида диаграммы изгиба и может представлять собой прочность материала, приближающуюся к прочности при сжатии (чугун), прочность при растяжении (оксид алюминия) или прочность, приближающуюся к прочности при растяжении (графит). Наиболее обоснованными оказались результаты испытаний, полученные с применением индентора с плоским наконечником (совпадают с характеристиками прочности материалов и имеют минимальный разброс значений). Дано объяснение расхождению результатов испытаний с использованием двух типов инденторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 763 – 777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2
2. Min Yu., Grasso Salvatore, Mckinnon Ruth, Saunders Theo and Reece Michael J. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling / *Advances in Applied Ceramics*. 2017. Vol. 116. N 1. P. 24 – 60. DOI: 10.1080/17436753.2016.1251051
3. Menezes R. R., Sout P. M., Kiminami R. H. G. A. Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects / *Ceramica*. 2007. Vol. 53. Issue 325. P. 1 – 10.
4. Bashlykov S. S., Demenyuk V. D., Grigor'ev E. G., et al. Electropulse consolidation of UN powder / *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2014. Vol. 5. P. 278 – 283. DOI: 10.1134/S2075113314030034
5. Kozlík J., Becker H., Straský J., et al. Manufacturing of fine-grained titanium by cryogenic milling and spark plasma sintering / *Materials Science & Engineering: A*. 2020. Vol. 772. P. 138783. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138783
6. Ratzker B., Wagner A., Kalabukhov S., et al. Non-uniform microstructure evolution in transparent alumina during dwell stage of high-pressure spark plasma sintering / *Acta Materialia*. 2020. Vol. 199. P. 469 – 479. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.08.036
7. Liang Y., Xiang S., Li T., Zhang X. Ultrafast fabrication of high-density Al-12Si compacts with gradient structure by electro-discharge sintering / *Journal of Manufacturing Processes*. 2020. Vol. 54. P. 301 – 308. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.03.013
8. Van der Laan A., Boyer V., Ephre R., Estournes C. Simple method for the identification of electrical and thermal contact resistances in spark plasma sintering / *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. P. 599 – 610. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.073

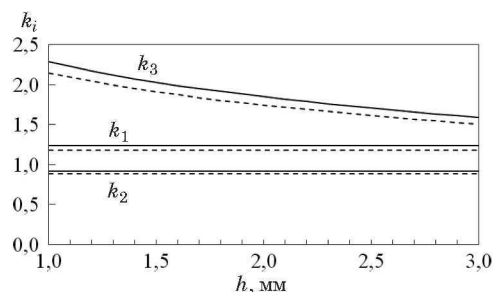


Рис. 5. Зависимости коэффициентов k_1 , k_2 и k_3 от толщины испытываемого образца при $\mu = 0,3$ (сплошная линия) и $\mu = 0,2$ (пунктир)

Fig. 5. Dependence of coefficients k_1 , k_2 , and k_3 on the thickness of the test sample at $\mu = 0.3$ (solid line) and $\mu = 0.2$ (dotted line)

9. Фридман Я. Б., Ройтман И. М. Испытание на изгиб дисков с опорой по контуру / *Заводская лаборатория*. 1948. Т. 14. № 10. С. 1238 – 1240.
10. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов (справочное пособие под общей ред. А. Т. Туманова). Т. II. Методы исследования механических свойств металлов. — М.: Машиностроение, 1974. — 320 с.
11. Goltsev V. Y. and Gribov N. A. The Use of Thin Disc Samples for the Determination of the Tear Resistance of Brittle Materials / 15th International School-Conference “New materials — Materials of innovative energy: development, characterization methods and application” / *KnE Materials Science*. 2017. P. 148 – 154. DOI: 10.18502/kms.v4i1.2139
12. ASTM C 1499–09. Standard Test Method for Montonics Equibiaxial Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
13. Khaleghi E., Yen-Shan Lin, Meyers M. A. and Olevsky E. A. Spark plasma sintering of tantalum carbide / *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 63. P. 577 – 580. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.006
14. ISO 6872. Dentistry-ceramic materials. Geneva: International Organization for Standardization, 2006.
15. Timoshenko S. Theory of Plates and Shells. — New York: McGraw-Hill, 1940. — 492 p.
16. Самохин А. В., Алексеев Н. В., Цветков Ю. В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов / *Химия высоких энергий*. 2006. Т. 40. № 2. С. 120 – 126.
17. Goltsev V. Yu., Grigoriev E. G., Osintsev A. V., et al. Comparison of two test methods for bending small disks on an annular support / *IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series*. 1431(2020). 012014. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012014
18. Grigoryev E. G., Goltsev V. Yu., Gribov N. A., et al. Determination of the Mechanical Properties of the Materials Produced by Electric Pulse Powder Consolidation / *Russian Metallurgy*. 2020. N 4. P. 493 – 499. DOI: 10.1134/S0036029520040096

REFERENCES

1. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 763 – 777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2
2. Min Yu., Grasso Salvatore, Mckinnon Ruth, Saunders Theo and Reece Michael J. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling / *Advances in Applied Ceramics*. 2017. Vol. 116. N 1. P. 24 – 60. DOI: 10.1080/17436753.2016.1251051
3. Menezes R. R., Sout P. M., Kiminami R. H. G. A. Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects / *Ceramica*. 2007. Vol. 53. Issue 325. P. 1 – 10.

4. **Bashlykov S. S., Demenyuk V. D., Grigor'ev E. G., et al.** Electropulse consolidation of UN powder / *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2014. Vol. 5. P. 278 – 283. DOI: 10.1134/S2075113314030034
5. **Kozlík J., Becker H., Straský J., et al.** Manufacturing of fine-grained titanium by cryogenic milling and spark plasma sintering / *Materials Science & Engineering: A*. 2020. Vol. 772. 138783. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138783
6. **Ratzker B., Wagner A., Kalabukhov S., et al.** Non-uniform microstructure evolution in transparent alumina during dwell stage of high-pressure spark plasma sintering / *Acta Materialia*. 2020. Vol. 199. P. 469 – 479. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.08.036
7. **Liang Y., Xiang S., Li T., Zhang X.** Ultrafast fabrication of high-density Al-12Si compacts with gradient structure by electro-discharge sintering / *Journal of Manufacturing Processes*. 2020. Vol. 54. P. 301 – 308. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.03.013
8. **Van der Laan A., Boyer V., Epherre R., Estournes C.** Simple method for the identification of electrical and thermal contact resistances in spark plasma sintering / *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. P. 599 – 610. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.073
9. **Fridman Ya. B., Roitman I. M.** Bending test of discs with contour support / *Zavod. Lab.* 1948. Vol. 14. N 10. P. 1238 – 1240 [in Russian].
10. **Tumanov A. T.** (ed.) *Methods of testing, control and research of machine-building materials. Vol. II. Methods of research of mechanical properties of metals.* — Moscow: Mashinostroenie, 1974. — 320 p. [in Russian].
11. **Goltsev V. Y. and Gribov N. A.** The Use of Thin Disc Samples for the Determination of the Tear Resistance of Brittle Materials / 15th International School-Conference “New materials — Materials of innovative energy: development, characterization methods and application” / *KnE Materials Science*. 2017. P. 148 – 154. DOI: 10.18502/kms.v4i1.2139
12. ASTM C 1499-09. Standard Test Method for Montonics Equibiaxial Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
13. **Khaleghi E., Yen-Shan Lin, Meyers M. A. and Olevsky E. A.** Spark plasma sintering of tantalum carbide / *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 63. P. 577 – 580. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.006
14. ISO 6872. Dentistry-ceramic materials. Geneva: International Organization for Standardization, 2006.
15. **Timoshenko S.** *Theory of Plates and Shells.* — New York: McGraw-Hill, 1940. — 492 p.
16. **Samokhin A. V., Alekseev N. V., Tsvetkov Yu. V.** Plasma chemical processes of creation of nanodisperse powder materials / *Khim. Vysok. Tekhnol.* 2006. Vol. 40. N 2. P. 120 – 126 [in Russian].
17. **Goltsev V. Yu., Grigoriev E. G., Osintsev A. V., et al.** Comparison of two test methods for bending small disks on an annular support / *IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series*. 1431(2020). 012014. DOI: 10.1088/1742-6596/1431/1/012014
18. **Grigoryev E. G., Goltsev V. Yu., Gribov N. A., et al.** Determination of the Mechanical Properties of the Materials Produced by Electric Pulse Powder Consolidation / *Russian Metallurgy*. 2020. N 4. P. 493 – 499. DOI: 10.1134/S0036029520040096

Математические методы исследования

Mathematical methods of investigation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-11-73-79>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА КАЛЬЦИНАЦИИ ГЛИНОЗЕМА ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧАХ БАРАБАННОГО ТИПА

© Александр Леонидович Рутковский^{1*},
Зуфар Гарифуллинович Салихов², Мадина Эдуардовна Багаева¹,
Хайдарбек Алексеевич Бутов¹

¹ Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет), Россия, 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, д. 44; *e-mail: Rutkowski@mail.ru

² Институт проблем управления им. В. А. Трапезникова РАН, Россия, 117342, Москва, ул. Профсоюзная, д. 65.

*Статья поступила 16 марта 2022 г. Поступила после доработки 20 мая 2022 г.
Принята к публикации 29 июня 2022 г.*

Вопросы моделирования процессов во вращающихся печах барабанного типа в установившихся (статических) режимах изучены достаточно подробно, в то время как в условиях динамики (переходных режимов) они практически не рассмотрены. Для выработки решений по управлению и оптимизации технологических режимов необходимы сведения о динамике процессов. В данной работе исследован процесс кальцинации глинозема, который является завершающей стадией в технологии его получения при всех способах производства. Качественные показатели этого процесса, проводимого во вращающихся печах барабанного типа, оказывают существенное влияние на процесс электролиза алюминия. В работе приведены результаты теоретического построения математических моделей динамики процессов тепло- и массообмена при термообработке исходного гидроксида алюминия. Построено три типа моделей при различных начальных условиях, которые с различной степенью точности описывают основные закономерности процесса. На основании теоретических данных разработана методика экспериментального исследования динамики процесса по основным каналам управления: «загрузка гидрата – температура отходящих газов», «расход природного газа – температура в зоне кальцинации» и «расход природного газа – температура отходящих газов». В результате получены передаточные функции и дифференциальные уравнения процесса по исследуемым каналам. Выполненные исследования показали хорошее соответствие структур теоретических и экспериментальных моделей. Это позволило сформулировать рекомендации по построению АСУТП кальцинации глинозема. Температура в зоне кальцинации воздействует на расход топлива (газа), так как по этому каналу объект обладает меньшим запаздыванием и большим быстродействием; эта температура определяет качество получаемого глинозема. Температуру отходящих газов необходимо поддерживать на требуемом уровне двухконтурной системой, стабилизирующей загрузку гидроксида алюминия и корректирующей температуру газов. Температура в нижней головке печи — интегральный показатель взаимодействия двух потоков: потока горящего газа и встречно движущегося потока материала. Данная температура в установившемся режиме работы печи является контрольным параметром, связанным с качеством получаемого глинозема. При управлении расходом газа необходимо также поддерживать оптимальное соотношение расходов топливо – воздух, обеспечивающее полное сжигание топлива с максимальной эффективностью.

Ключевые слова: компьютерное моделирование; вращающаяся печь барабанного типа; гидроксид алюминия; глинозем; тепло- и массообмен в рабочем пространстве печи; математическая модель; динамика процесса; передаточная функция; система управления.

SIMULATION OF THE PROCESS DYNAMICS OF ALUMINA CALCINATION IN ROTATING DRUM FURNACES

© Alexander L. Rutkovsky¹, Zufar G. Salikhov²,
Madina E. Bagaeva¹, Khaidarbek A. Butov¹

¹ North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), 44, ul. Nikolaeva, Vladikavkaz, North Ossetia-Alania, 362021 Russia; *e-mail: Rutkowski@mail.ru

² Institute of Control Sciences RAS, 65, Profsoyuznaya ul., Moscow, 117342, Russia.

Received March 16, 2022. Revised May 20, 2022. Accepted June 29, 2022.

The issues of modeling processes occurred in drum-type rotary kilns in steady-state (static) modes are considered in details in the literature, unlike the processes occurred in dynamic conditions (transient modes). However, management and optimization of technological regimes require gaining information about the dynamics of those processes. The goal of the study is analysis of the process of alumina calcination. The quality indicators of the process have a significant impact on the process of aluminum electrolysis. Calcination of aluminum hydroxide is a final stage in all technologies of alumina production. We present the results of theoretical construction of mathematical models of the dynamics of heat and mass transfer processes upon heat treatment of the initial aluminum hydroxide. Three types of models are constructed under different initial conditions which describe the main regularities of the process with different degree of accuracy. Proceeding from the data of the theoretical study a methodology has been developed for experimental study of the dynamics of the process along the main control channels: “hydrate loading – flue gas temperature,” “natural gas consumption – temperature in the calcination zone,” and “natural gas consumption – flue gas temperature.” Transfer functions and differential equations of the process were thus obtained for the studied channels. The revealed good agreement between the structures of theoretical and experimental models made it possible to formulate recommendations for the construction of a process control system for alumina calcination. The temperature in the calcination zone affects the fuel (gas) consumption and determines the quality of the resulting alumina. The flue gas temperature must be maintained at the desired level using a two-circuit system which stabilizes the aluminum hydroxide charge with correction for the flue gas temperature. The temperature in the lower head of the furnace is an integral indicator of the interaction of two flows: the flow of burning gas and the counter-moving flow of the material. This temperature in the steady state operation of the furnace is a control parameter associated with the quality of the resulting alumina. When managing gas consumption, it is also necessary to maintain an optimal fuel-air ratio to ensure complete fuel combustion with maximum efficiency.

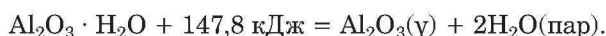
Keywords: computer simulation; drum-type rotary kiln; aluminum hydroxide; alumina; heat and mass transfer in the working zone of the kiln; mathematical model; process dynamics; transfer function; control system.

Введение

Математическое моделирование процессов для построения систем оптимального управления технологическим режимом термообработки различных материалов в последнее время все чаще применяется как в России, так и за рубежом. Вопросы моделирования процессов во вращающихся печах барабанного типа рассмотрены лишь в установившихся (статических) режимах [1 – 7], в то время как в условиях динамики (переходных режимов) они не исследованы. Однако для выработки решений по управлению и оптимизации технологических режимов необходимы сведения о динамике процессов [8]. Одним из таких процессов является кальцинация глинозема, качественные показатели которой оказывают существенное влияние на процесс электролиза алюминия.

Кальцинация гидроксида алюминия — завершающая стадия в технологии получения глинозема при всех способах его производства. Процесс кальцинации проводят во вращающихся печах барабанного типа, которые отапливаются природным газом. Данное топливо обеспечивает достаточную чистоту прокаливаемого материала, так как оно практически не содержит минеральных примесей. Режим движения газового потока и материала — противоточный. Через загрузоч-

ную головку в печь подают гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Задача процесса кальцинации заключается в удалении внешней и гидратной влаги и получении негигроскопического глинозема. Удаление внешней влаги происходит при температуре 100 – 105 °С. Гидратную влагу удаляют в два этапа [9]: при 225 °С из гидроокиси удаляют две молекулы воды и она превращается в бемит Al_2O_3 ; при температуре 600 °С удаляют третью молекулу воды и образуется Al_2O_3 (γ-глинозем), который характеризуется высокой гигроскопичностью. Реакции удаления гидратной влаги можно представить в следующем виде:



В интервале температур 950 – 1200 °С Al_2O_3 (γ) превращается в модификацию Al_2O_3 (α), которая является негигроскопической. Потому максимальная температура глинозема в печи — 1200 °С. При достижении этой температуры только часть глинозема (15 – 20 %) превращается в Al_2O_3 (α) и это уже обеспечивает его негигроскопичность. Поскольку такое количество Al_2O_3 (α) рационально для завершающей стадии производства алюминия — электролиза, при получении металлургического глинозема необходимо

обеспечить работу печей кальцинации таким образом, чтобы полученный глинозем содержал 15 – 20 % Al_2O_3 (α) и 85 – 75 % Al_2O_3 (γ).

Методы исследования

Для изучения динамики процессов, протекающих в барабанной печи кальцинации глинозема, использовали инструментальный моделирования переходных режимов в объектах с распределенными параметрами.

Входным параметром объекта является производительность по питанию $Q(t)$, $\text{м}^3/\text{с}$, измеряемыми параметрами на выходе — температуры $\theta_1(t)$ и $\theta_2(t)$, $^\circ\text{C}$, измеряемые в двух точках по длине печи (рис. 1). Требуется найти математические зависимости, связывающие эти величины.

Выделим вдоль длины печи x , м, малый элемент материала dx [10]. Для него баланс тепловых потоков имеет вид

$$\rho CS dx \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} = \rho C Q(x, t) \theta(x, t) - \rho C Q(x + dx, t) \theta + \alpha B dx [\theta_{\text{газ}}(x, t) - \theta(x, t)], \quad (1)$$

где ρ — плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$; C — удельная теплоемкость материала, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; S — площадь поперечного сечения материала, м^2 ; α — коэффициент теплоотдачи от горячего газа к материалу, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $B dx$ — площадь контакта материала с газом, м^2 ; $\theta_{\text{газ}}(x, t)$ — температура газа в точке x в момент времени t , град.

В равенстве (1) левая часть характеризует скорость изменения температуры θ элемента материала dx . Первый член правой части — это приток тепла в элемент dx вместе с входящим потоком материала Q , второй член — отток тепла с материалом, третий член — приход тепла от газового факела по закону Ньютона.

Простой вариант управления по приведенной модели получается из равенства (1) при условии, что поток $Q(x, t) = Q_0(t)$ не зависит от x :

$$\rho CS \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} + \rho C Q_0(t) \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial x} + \alpha B \theta(x, t) = \alpha B \theta_{\text{газ}}(t). \quad (2)$$

Уравнение (2) перепишем в виде

$$\alpha \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} + \alpha \frac{Q_0(t)}{S} \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial x} + \theta(x, t) = \theta_{\text{газ}}(t), \quad (3)$$

где $a = \rho CS / (\alpha B)$.

Пусть температура материала на входе в печь при $x = 0$ известна (как граничное условие):

$$\theta(0, t) = \theta_0(t). \quad (4)$$

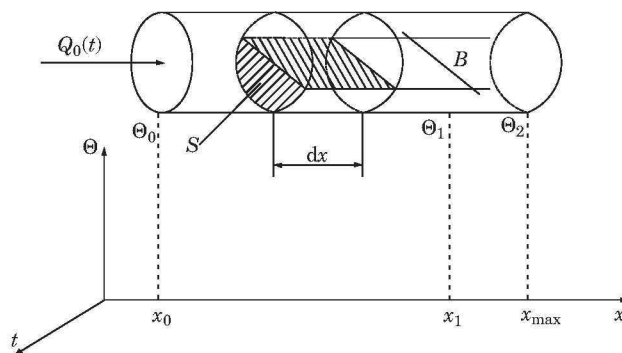


Рис. 1. Схема к получению уравнений динамики процесса кальцинации

Fig. 1. To the derivation of the equations of the dynamics of the calcination

Решение уравнения (4) имеет вид

$$\theta(x, t) = e^{-t/a} \theta_0(t) \left[x - \frac{1}{S} \int_0^t Q_0(t) dt \right] + \frac{1}{a} \int_0^t \theta_{\text{газ}}(t) e^{-t/a} dt, \quad (5)$$

$$0 \leq x - \frac{1}{S} \int_0^t Q_0(t) dt \leq x_{\text{max}}.$$

Это выражение определяет поведение температуры материала $\theta(x, t)$ по длине печи во времени при заданных входных и возмущающих воздействиях $Q_0(t)$, $\theta_0(t)$, $\theta_{\text{газ}}(t)$, в частности, — поведение выходных температур $\theta_1(t) = \theta(x_1, t)$ и $\theta_2(t) = \theta(x_{\text{max}}, t)$, используемых при управлении технологическим режимом процесса. Полученная модель пригодна для анализа состояния процесса при плавных изменениях загрузки печи.

Более сложными получаются модели, учитывающие зависимость потока $Q(x, t)$ от x . Такой учет требуется при быстрых изменениях загрузки печи [11]. Возможны две такие модели.

Если поток материала $Q(x, t)$ зависит от t и x , то выражение (1) примет вид:

$$\rho CS \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} + \rho C \left[Q(x, t) \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} + \theta(x, t) \frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} \right] + \alpha B \theta(x, t) = \alpha B \theta_{\text{газ}}(x, t). \quad (6)$$

Оно содержит две неизвестные функции — $\theta(x, t)$ и $Q(x, t)$.

Для определения $Q(x, t)$ требуется еще одно уравнение, учитывающее скорость перетекания сыпучего материала вдоль барабана вращающей-

ся печи. Самым простым является уравнение транспортной линии с чистым запаздыванием τ :

$$Q(x, t) = Q_0(t - \tau) = Q_0(t - x/v). \quad (7)$$

Система уравнений (6) и (7) — первая из упомянутых моделей, решение которой определяет выход $\theta(x, t)$, промежуточный выход $Q(x, t)$ по известным значениям входных переменных $Q_0(t)$, $\theta_0(t)$ и $\theta_{\text{газ}}(x, t)$.

Пусть, например, управляющий вход $Q_0(t)$ изменяется скачком от нуля до $b = \text{const}$ в момент времени $t_0 = 0$:

$$Q_0(t) = b\mathbf{1}(t), \quad (8)$$

где $\mathbf{1}(t)$ — единичная ступенчатая функция.

Тогда согласно (7)

$$Q(x, t) = b\mathbf{1}(t - x/v). \quad (9)$$

Подставив (9) в выражение (6), получим уравнение, содержащее только одну неизвестную функцию $\theta(x, t)$:

$$\begin{aligned} \rho CS \frac{\partial \theta}{\partial t} + \rho C \alpha \mathbf{1}\left(t - \frac{x}{v}\right) \frac{\partial \theta}{\partial x} - \\ - \rho C \frac{\alpha}{v} \delta\left(t - \frac{x}{v}\right) \theta + \alpha B \theta = \alpha B \theta_{\text{газ}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\delta(t - x/v)$ — δ -функция.

Решение этого уравнения позволяет найти переходную функцию объекта как реакцию на единичное ступенчатое воздействие $\mathbf{1}(t)$, т.е. $\theta_{\text{ст}}(x, t)$. Тогда, придавая величине x два фиксированных значения ($x = x_1$ и $x = x_{\text{max}}$), получим ступенчатые переходные функции для двух изменяющихся температур на выходе объекта

$$\theta_{1\text{ст}}(t) = \theta_{\text{ст}}(x_1, t) \text{ и } \theta_{2\text{ст}}(t) = \theta_{\text{ст}}(x_{\text{max}}, t).$$

В общем случае, при произвольно изменяющемся управляющем воздействии $\theta_0(t)$, уравнение этой модели имеет вид

$$\begin{aligned} \rho CS \frac{\partial \theta}{\partial t} + \rho C Q_0\left(t - \frac{x}{v}\right) \frac{\partial \theta}{\partial x} + \\ + \rho C Q_0^*\left(t - \frac{x}{v}\right) \theta + \alpha B \theta = \alpha B \theta_{\text{газ}}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$Q_0^*\left[t - \left(t - \frac{x}{v}\right)\right] = \frac{dQ_0}{dt}$$

при замене $t = t - x/v$.

Оно математически относится к классу уравнений вида

$$A \frac{\partial \theta}{\partial t} + F_1(x, t) \frac{\partial \theta}{\partial x} + F_2(x, t) = F_3(x, t), \quad (12)$$

где A, F_1, F_2, F_3 — известные величины.

В следующей модели взамен (7) для определения $Q(x, t)$ введем уравнение, учитывающее переменность сечения материала за счет испарения влаги, химических реакций в слое материала и других факторов. Для элемента материала запишем уравнение материального баланса

$$dx \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = Q(x, t) - Q(x + dx, t), \quad (13)$$

или в виде

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial Q(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[S(x, t)v(x, t)], \quad (14)$$

где учтено равенство

$$Q(x, t) = S(x, t)v(x, t). \quad (15)$$

Теперь выполним оценку движения слоев материала по высоте потока. В нижнем слое составляющая силы тяжести, действующая на единицу объема частиц материала вдоль потока, равна $\rho g \sin \beta$, где $\beta = \text{const}$ — угол наклона печи, g — ускорение силы тяжести. Ей противодействует сила кулонова трения $F_{\text{кул}} = \text{const}$, а также сила вязкого трения, пропорциональная скорости движения, $F_{\text{тр}} = -k_{\text{тр}}v_{\text{н}}$.

Баланс сил $\rho g \sin \beta - F_{\text{кул}} - k_{\text{тр}}v_{\text{н}} = 0$ дает величину скорости нижнего слоя

$$v_{\text{н}} = \frac{\rho g \sin \beta - F_{\text{кул}}}{k_{\text{тр}}} = \text{const} \quad (16)$$

(силой инерции пренебрегаем).

Скорость же верхнего слоя $v_{\text{в}}$ не постоянна. Составляющая силы тяжести вдоль поверхности слоя, наклоненного под углом $\beta_{\text{в}}$, равна

$$\rho g \sin \beta_{\text{в}} \approx \rho g \beta_{\text{в}} = \rho g \frac{\partial S(x, t)}{\partial x}. \quad (17)$$

Ей противодействуют те же силы, что и в нижнем слое. Баланс сил

$$-\rho g \frac{\partial S}{\partial x} - F_{\text{кул}} - k_{\text{тр}}v_{\text{в}} = 0$$

дает

$$v_{\text{в}} = \frac{1}{k_{\text{тр}}} \left(-\rho g \frac{\partial S}{\partial x} - F_{\text{кул}} \right). \quad (18)$$

Среднюю скорость потока определим следующим образом:

$$v(x, t) = \frac{1}{2}(v_n + v_b) = -\frac{\rho g}{2k_{тр}} \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\rho g}{2k_{тр}} \sin \beta - \frac{F_{кул}}{k_{тр}} = K_1 - K_2 \frac{\partial S(x, t)}{\partial x}, \quad (19)$$

где

$$K_1 = \frac{\rho g}{2k_{тр}} \sin \beta - \frac{F_{кул}}{k_{тр}} = \text{const} > 0;$$

$$K_2 \frac{\rho g}{2k_{тр}} = \text{const} > 0$$

постоянные коэффициенты.

Имеем уравнения (14), (15) и (19), содержащие три неизвестные функции — $Q(x, t)$, $v(x, t)$ и $S(x, t)$. Исключая функции v и S , получим одно уравнение, определяющее $Q(x, t)$. Оно заменит уравнение (7) предыдущей модели.

Для приближенного исключения S и v продифференцируем по t равенство $Q = S \left(K_1 - K_2 \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right)$. Величиной $\frac{\partial S}{\partial t} \frac{\partial S}{\partial x}$ второго порядка малости пренебрегаем. Используя равенства

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x} \text{ и } \frac{\partial S}{\partial t \partial x} = -\frac{\partial^2 Q}{\partial x^2},$$

получим

$$\frac{\partial Q(x, t)}{\partial t} = K_2 S_0 \frac{\partial^2 Q(x, t)}{\partial x^2} - K_1 \frac{\partial Q(x, t)}{\partial x}, \quad (20)$$

где $S_0 = \text{const}$ — среднее сечение потока материала.

Выражение (20) есть уравнение типа Фоккера – Планка. Оно определяет $Q(x, t)$ при известных K_1 , K_2 , S_0 и краевых условиях [12, 13].

Таким образом, система уравнений (6) и (20), или более точно — система нелинейных уравнений (6), (14), (15) и (19) представляет собой математическую модель процессов тепло- и массообмена во вращающейся печи барабанного типа кальцинации глинозема.

Обсуждение результатов

На основании теоретических данных разработана методика экспериментального исследования динамики процесса кальцинации глинозема в печах барабанного типа. Определены динамические характеристики печи кальцинации глинозема по основным каналам управления: «загрузка гидрата ($Q(t)$) – температура отходящих газов ($\theta_0(t)$)», «расход природного газа – температура в

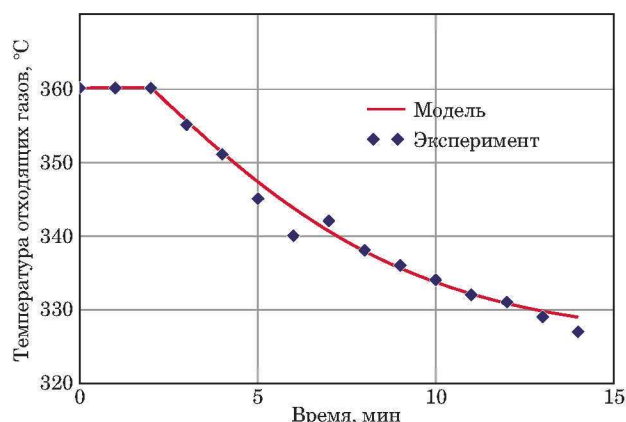


Рис. 2. Динамика процесса по каналу «загрузка гидроксида алюминия – температура отходящих газов» (входной сигнал 15 %)

Fig. 2. Dynamics of the process for the channel “Aluminum hydroxide loading – flue gas temperature” (input signal 15%)

зоне кальцинации» и «расход природного газа – температура отходящих газов».

Для получения динамических характеристик процесса по каналу « $Q(t) - \theta_0(t)$ » до начала эксперимента были стабилизированы основные управляющие параметры печи: загрузка гидрата, расход природного газа и соотношение расходов «природный газ/воздух». После установления постоянного значения температуры отходящих газов загрузку гидрата увеличили на 15 %. Изменение температуры фиксировали с интервалом в одну минуту до тех пор, пока она не установится на новом значении. Результаты эксперимента обрабатывали в соответствии с модифицированным методом Симою [14, 15]. Получены следующие результаты: передаточная функция

$$W_1(p) = -\frac{2,333(1 + 2,166p)e^{-2p}}{16,256p^2 + 7,253p + 1} \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\%} \right], \quad (21)$$

где p — оператор Лапласа; дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} 16,256 \frac{d^2}{dt^2} \theta_0(t) + 1,253 \frac{d}{dt} \theta_0(t) + \theta_0(t) = \\ = -2,333 \left(2,166 \frac{d}{dt} Q(t-2) + Q(t-2) \right). \end{aligned} \quad (22)$$

С использованием интегрального преобразования

$$h(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Re}(W(j\omega)) \frac{\sin(\omega t)}{\omega} d\omega, \quad (23)$$

где $\text{Re}(W_1(j\omega))$ — вещественная частотная характеристика, $j = \sqrt{-1}$, ω — частота входного сигнала.

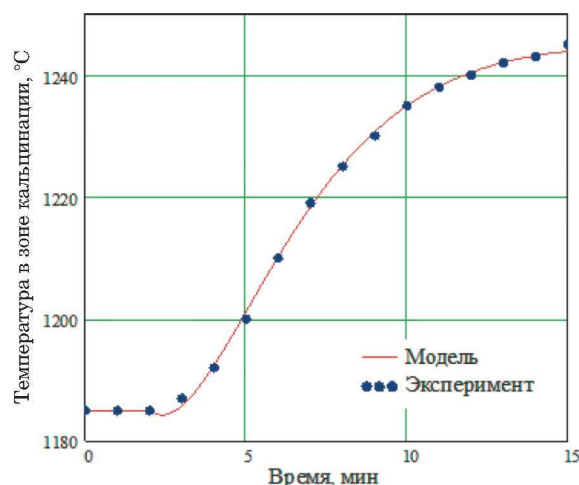


Рис. 3. Динамика процесса по каналу «расход газа – температура в зоне кальцинации» (входной сигнал 250 м³/ч)

Fig. 3. Dynamics of the process for the channel «gas consumption – temperature in the calcination zone» (input signal 250 m³/h)

ла, с помощью пакета MathCad 14 получено решение уравнения (21).

Результаты расчета приведены на рис. 2.

Аналогично получены характеристики процесса по каналу «расход топлива — температура в зоне кальцинации». Для этого после стабилизации параметров процесса на уровне рабочего режима расход газа скачком увеличили на 250 м³/час. Получены следующие характеристики: передаточная функция

$$W_2(p) = \frac{0,24(1 - 0,436p)e^{-2p}}{6,769p^2 + 4,718p + 1} \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{м}^3/\text{ч}} \right]; \quad (24)$$

дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} 6,769 \frac{d^2}{dt^2} \theta_1(t) + 4,718 \frac{d}{dt} \theta_1(t) + \theta_1(t) = \\ = 0,24 \left[F(t-2) + 4,718 \frac{d}{dt} F(t-2) \right], \end{aligned} \quad (25)$$

где $F(t)$ — расход газа (топлива), м³/час.

Результаты расчета представлены на рис. 3.

Аналогично получены динамические характеристики по каналу «расход газа – температура отходящих газов». После стабилизации всех параметров расход газа скачком увеличили на 300 м³/ч. Получены следующие характеристики: передаточная функция

$$W_2(p) = \frac{0,103e^{-4p}}{3,853p^3 + 5,644p^2 + 3,32p + 1} \left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{м}^3/\text{ч}} \right]; \quad (26)$$

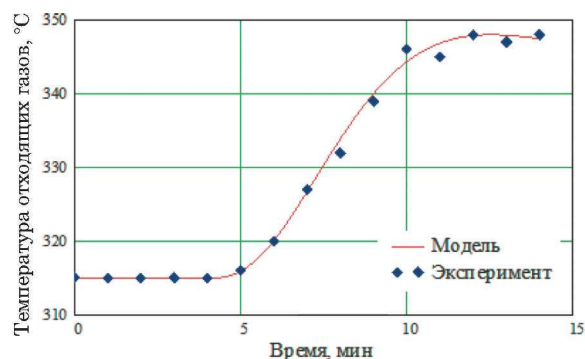


Рис. 4. динамика процесса по каналу «расход газа – температура отходящих газов» (входной сигнал 300 м³/ч)

Fig. 4. Dynamics of the process for the channel «gas flow – flue gas temperature» (input signal 300 m³/h)

дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} 3,853 \frac{d^3}{dt^3} \theta_0(t) + 5,644 \frac{d^2}{dt^2} \theta_0(t) + 3,32 \frac{d}{dt} \theta_0(t) + \\ + \theta_0(t) = 0,103F(t-4). \end{aligned} \quad (27)$$

Результаты расчета приведены на рис. 4.

Заключение

Выполненные исследования показали хорошее соответствие структур теоретических и экспериментальных моделей. Адекватность моделей подтверждена с помощью критерия Фишера, расчетное значение которого оказалась на порядок выше критической табличной величины для доверительной вероятности $\gamma = 0,99$. Рассчитаны коэффициенты корреляции между расчетными и экспериментальными данными, которые превысили значение 0,95. Следовательно, предложенные модели с достаточной степенью точности описывают реальный процесс. Это позволяет сделать вывод о том, что при построении АСУТП температурой в зоне кальцинации необходимо управлять, воздействуя на расход топлива (газа), так как по этому каналу объект обладает меньшим запаздыванием и большим быстродействием, а температура определяет качество получаемого глинозема. Температуру отходящих газов следует поддерживать на требуемом уровне двухконтурной системой, стабилизирующей загрузку гидроксида алюминия с коррекцией по температуре отходящих газов. Температура в нижней головке печи — интегральный показатель взаимодействия двух потоков: потока горящего газа и встречно движущегося потока материала [10]. Эта температура в установившемся режиме работы печи является контрольным параметром, определяющим качество получаемого глинозема. При управлении расходом газа необходимо так-

же поддерживать оптимальное соотношение расходов топливо — воздух [16], обеспечивающее полное сжигание топлива с максимальной эффективностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В. А., Бухмиров В. В., Крупенников С. А. Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей. — М.: Metallurgiya, 1990. — 239 с.
2. Лапаев И. И., Половников В. Е., Константинов А. М., Белянин В. Е. Материальный баланс процесса прокаливания нефтяного кокса во вращающихся печах / Цветные металлы. 2020. № 3. С. 56 – 63. DOI: 10.17580/tsm.2020.03.08
3. Khan J. A., Pal D., Morse J. S. / Hazardous Waste and Hazardous Materials. 1993. Vol. 10(1). P. 81 – 95.
4. Leger C. B., Cundy Y. A., Sterling A. M. / Environmental Sci. Technol. 1993. Vol. 27. P. 677 – 690.
5. Jin Zhang, Aili Wang, Hengbo Yin. Preparation of graphite nanosheets in different solvents by sand milling and their enhancement on tribological properties of lithium-based grease / Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. Vol. 28. Issue 4. P. 1177 – 1186. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.01.013
6. Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. Vol. 119. N 1. P. 265 – 269.
7. Tarleton S., Wakeman R. Filtration: equipment selection, modeling and process simulation. — NY: Elsevier Advanced Technology, 1999. — 437 p.
8. Салихов З. Г., Арунянц Г. Г., Рутковский А. Л. Системы оптимального управления сложными технологическими объектами. — М.: Теплоэнергетик, 2004. — 495 с.
9. Беляев А. И. Metallurgiya legkikh metallov. Izd. 6-e, ispr. i dop. — М.: Metallurgiya, 1970. — 367 с.
10. Герасименко Т. Е., Рутковский А. Л., Чибосхили А. В. Компьютерное моделирование процессов термообработки в барабанной вращающейся печи / Изв. вузов. Цветная металлургия. 2014. № 6. С. 52 – 56.
11. Лисенко В. Г., Волков В. В., Маликов К. Ю. Улучшение топливоиспользования и управление теплообменом в металлургических печах. — М.: Metallurgiya, 1988. — 231 с.
12. Hannes Risken. The Fokker – Planck Equation: Methods of Solutions and Applications». 2nd edition. — Springer, 1984. — 452 p. ISBN 3-540-61530-X.
13. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. Т. X. — М.: Наука, 1979. — 528 с.
14. Арунянц Г. Г., Рутковский А. Л., Салихов З. Г., Столбовский Д. Н. Об одном методе повышения эффективности расчета динамических характеристик объектов управления / Автоматика и телемеханика. 2005. № 4. С. 60 – 69.
15. Кравцов А. Ф., Зайцева Е. В., Чуйко Ю. Н. Расчет автоматических систем контроля и регулирования металлургических процессов. — Киев – Донецк: Головное издательство издательского объединения «Вища школа», 1961. — 320 с.
16. Пат. 2752216 Российская Федерация. Способ оптимизации процесса факельного сжигания топлива / Рутковский А. Л., Бутов Х. А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Северо-Кавказский горно-металлургический институт (госуд.

технологический ун-т). — № 2021.102793; заявл. 07.02.21; опубл. 23.07.21. Бюл. № 21.

REFERENCES

1. Arutyunov V. A., Bukhmirov V. V., Krupennikov S. A. Mathematical modeling of thermal work of industrial furnaces. — Moscow: Metallurgiya, 1990. — 239 p. [in Russian].
2. Lapaev I. I., Polovnikov V. E., Konstantinov A. M., Belyanin V. E. Material balance of the process of calcination of petroleum coke in rotary kilns / Tsvet. Met. 2020. N 3. P. 56 – 63 [in Russian]. DOI: 10.17580/tsm.2020.03.08
3. Khan J. A., Pal D., Morse J. S. / Hazardous Waste and Hazardous Materials. 1993. Vol. 10(1). P. 81 – 95.
4. Leger C. B., Cundy Y. A., Sterling A. M. / Environmental Sci. Technol. 1993. Vol. 27. P. 677 – 690.
5. Jin Zhang, Aili Wang, Hengbo Yin. Preparation of graphite nanosheets in different solvents by sand milling and their enhancement on tribological properties of lithium-based grease / Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. Vol. 28. Issue 4. P. 1177 – 1186. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.01.013
6. Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. Vol. 119. N 1. P. 265 – 269.
7. Tarleton S., Wakeman R. Filtration: equipment selection, modeling and process simulation. — NY: Elsevier Advanced Technology, 1999. — 437 p.
8. Salikhov Z. G., Arunyants G. G., Rutkovsky A. L. Systems of optimal control of complex technological objects. — Moscow: Teploenergetik, 2004. — 495 p. [in Russian]
9. Belyaev A. I. Metallurgy of light metals. 6th edition. — Moscow: Metallurgiya, 1970. — 367 p. [in Russian]
10. Gerasimenko T. E., Rutkovsky A. L., Chiboshvili A. V. Computer simulation of heat treatment processes in a rotary drum furnace / Izv. Vuzov. Tsvet. Met. 2014. N 6. P. 56 – 52 [in Russian].
11. Lisienko V. G., Volkov V. V., Malikov K. Yu. Improvement of fuel use and heat exchange control in metallurgical furnaces. — Moscow: Metallurgiya, 1988. — 231 p. [in Russian].
12. Hannes Risken. The Fokker – Planck Equation: Methods of Solutions and Applications». 2nd edition. — Springer, 1984. — 452 p. ISBN 3-540-61530-X.
13. Lifshits E. M., Pitaevskii L. P. Physical Kinetics. Vol. X. — Moscow: Nauka, 1979. — 528 p. [in Russian]
14. Arunyants G. G., Rutkovsky A. L., Salikhov Z. G., Stolbovsky D. N. On one method for increasing the efficiency of calculating the dynamic characteristics of control objects / Avtomat. Telemekh. 2005. N 4. P. 60 – 69 [in Russian].
15. Kravtsov A. F., Zaitseva E. V., Chuiko Yu. N. Calculation of automatic control systems and regulation of metallurgical processes. — Kyiv – Donetsk: Head publishing house of the publishing association “Vishcha Shkola”, 1961. — 320 p. [in Russian].
16. RF Pat. 2752216. A method for optimizing the process of flaring fuel combustion / Rutkovsky A. L., Butov Kh. A.; owner and applicant FGBOU VO Severo-Kavkazskii gorno-metallurgicheskii institut (gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet). — N 2021102793; appl. 07.02.21; publ. 23.07.21. Byul. N 21 [in Russian].

Информация

Information

**В издательстве «Физматлит» вышла книга
Матвиенко Ю. Г. Двухпараметрическая механика разрушения. —
М.: Физматлит, 2021. — 208 с. ISBN 978-5-9221-1899-6**

**Fizmatlit publishing house published a book
Matvienko Yu. G. Two-parameter fracture mechanics. — Moscow: Fizmatlit, 2021. — 208 p.
ISBN 978-5-9221-1899-6 [in Russian]**

В монографии обосновано формирование двухпараметрической механики разрушения как нового научного направления механики деформируемого твердого тела. Впервые в мировой практике дано систематизированное представление результатов исследований, посвященных подходам двухпараметрической механики разрушения.

В монографии нашли отражение лекции по двухпараметрической механике разрушения, основанные на современных отечественных и зарубежных достижениях и прочитанные автором в российских и зарубежных университетах, а также его собственные оригинальные результаты исследований. Монография структурирована таким образом, что главы воспринимаются как независимые, что позволяет читателю выбрать наиболее актуальные для него.

Приведены основные положения, модели, критерии и экспериментальные методы двухпараметрической упругой и упругопластической механики разрушения тел с трещинами и вырезами. Особое внимание уделено современным представлениям об асимптотическом поле напряжений, деформаций и перемещений в окрестности вершины трещины (выреза). Представлены результаты численного и экспериментального исследования параметров локального стеснения деформаций в задачах механики разрушения.

Модели двухпараметрической механики разрушения адаптированы к решению проблем усталостного и динамического распространения трещин, эволюции параметров механики разрушения в неоднородных полях остаточных напряжений и повреждений, торможения трещин, поиска траектории трещины. Сформулированы и проиллюстрированы основные положения и методы детерминированных и вероятностных расчетов на прочность по критериям двухпараметрической механики разрушения.

Последовательность и комплексность изложения основных положений, моделей и критериев двухпараметрической механики трещин, а



также иллюстрация их практического применения способствуют повышению уровня эрудиции читателя, проявлению его интереса к дальнейшему развитию двухпараметрической механики разрушения.

Книга предназначена для студентов старших курсов, магистров и аспирантов технических университетов, а также научных и инженерно-технических работников, интересующихся современными проблемами прочности и разрушения твердых тел, безопасности, живучести и ресурса технических систем.

Книгу можно приобрести в издательстве «Физматлит» и интернет-магазинах научной литературы. Заинтересованному читателю можно связаться с автором по адресу ygmatvienko@gmail.com.

