

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

**ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА
МАТЕРИАЛОВ**

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

2023. № 6

Том 89

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Начинается подписка на второе полугодие 2023 года!

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

Цены журнала на второе полугодие 2023 года при подписке через редакцию

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

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

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

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

Сайт журнала: <http://www.zldm.ru>

E-mail: zavlabor@imet.ac.ru

Тел./факс (499) 135-62-75

Тел. (499) 135-96-56

Тел. (903) 731-31-07

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

№ 6

2023

Том 89

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

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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

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

Учредитель

ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2023

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

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

Лицензия на 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 22.06.2023

Формат 60 × 88¹/₈.
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 торговой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все права охраняются законом.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Межевая Л. Ю., Филиппов М. Н., Лямина О. И., Марьяна Г. Е., Архипенко А. А., Барановская В. Б.** Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ технического тантала и ниобия: от сырья до продукта 5
- Губин А. С., Кушнир А. А., Суханов П. Т.** Применение метода ГХ-МС в сочетании с предварительным концентрированием на магнитном молекулярно-импринтированном полимере для определения бисфенола А в почвах различных типов 13
- Халманов А. Т., Тошкuvatова Н.** Современные методы идентификации атомов, молекул и аэрозолей в различных объектах 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Копытский В. О., Петров Е. В.** Исследование влияния ударно-волнового нагружения на структуру и свойства бронзовых сплавов БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 35
- Староверова А. В., Токмачев М. Г., Гагарин А. Н., Феропонтов Н. Б.** Определение погрешностей результатов измерений, получаемых методом оптической микрометрии 42

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Казанцев А. Г., Петров О. М., Соков Л. М.** Влияние остаточных технологических напряжений на раскрытие и стабильность сквозных трещин в элементах трубопроводов 51
- Анискович Е. В., Москвичев В. В., Черняев А. П.** Оценка остаточного ресурса рабочих колес гидротурбин с эксплуатационной дефектностью 62
- Гриневич Д. В., Гулина И. В., Яковлев Н. О., Дзандаров Д. В., Глаговский А. А., Ермакова Ю. В.** Исследование влияния параметров усталостного нагружения на долговечность проушин диафрагм предкрылка самолета 76

Редакционная коллегия:

Главный редактор

МАХУТОВ Николай Андреевич,

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

АЛЫМОВ Михаил Иванович,

чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

БАРИНОВ Сергей Миронович,

чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,

профессор Норвежского университетанауки и
технологии, Норвегия, Тронхейм

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,

академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,

акад. РАН, РГУНИГ им. И. М. Губкина, Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,

профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,

академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,

докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,

профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,

профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,

академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,

профессор Университета имени Йосипа Юрая
Штросмайера, Хорватия, Осиек

КОТООСОВ Андрей Георгиевич,

профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич,

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

МАТЮНИН Вячеслав Михайлович,

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

МОРОЗОВ Евгений Михайлович,

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,

профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,

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

НОСОВА Марина Евгеньевна,

заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович,

профессор докт. техн. наук, докт. экон. наук,
МГУ им. Н. Э. Баумана, Москва

ПЛОВИНАЖ Гай,

профессор, Университет Лорейн, Франция

ШПИГУН Олег Алексеевич,

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

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

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНО-
ВА, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬШАКОВ, проф. докт. техн. наук
Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, докт. техн. наук
И. Е. КАЛАШНИКОВ, 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 акад. 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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

№ 6 2023
VOL. 89

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, 2023

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

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

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

Signed in print 22.06.2023
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Mezhevaya L. Yu., Filippov M. N., Lyamina O. I., Mar'ina G. E., Arkhipenko A. A., Baranovskaya V. B.** Express X-ray fluorescent analysis of technical-grade tantalum and niobium: from raw materials to products 5
- Gubin A. S., Kushnir A. A., Sukhanov P. T.** Application of the GC-MS method in combination with preliminary solid phase extraction on a magnetic molecular imprinted polymer for the determination of bisphenol A in soils of various types 13
- Khalmanov A. T., Toshkuvatova N. N.** Modern methods for identification of atoms, molecules, and aerosols in various objects 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Kopytskiy V. O., Petrov E. V.** Study of the effect of shock wave loading on the structure and properties of bronze alloys BrAZh9-4 and BrAMts9-2 35
- Staroverova A. V., Tokmachev M. G., Gagarin A. N., Ferapontov N. B.** Determination of the error of measurements obtained by the optical micrometry 42

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Kazantsev A. G., Petrov O. M., Sokov L. M.** The impact of residual technological stresses on the opening and stability of through cracks in pipeline elements 51
- Aniskovich E. V., Moskvichev V. V., Chernaev A. P.** Assessment of the residual life of turbine runners with operational defectiveness 62
- Grinevich D. V., Gulina I. V., Yakovlev N. O., Dzandarov D. V., Glagovskii A. A., Ermakova Yu. V.** Study of the impact of fatigue loading on the durability of aircraft slat membrane eyelets 76

Editorial Board:

Editor-in-chief

MAKHUTOV Nikolay A.,

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

ALYMOV Mikhail I.,

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

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yury A.,

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

ISAEV Lev K.,

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

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

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

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

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

MATVIENKO Yury G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

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

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

Corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@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 **T. A. Maryutina**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

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

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Academician of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of 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

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12>**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ
ТЕХНИЧЕСКОГО ТАНТАЛА И НИОБИЯ: ОТ СЫРЬЯ ДО ПРОДУКТА**

© **Лилия Юрьевна Межевая¹, Михаил Николаевич Филиппов^{1,2*},
Ольга Игоревна Лямина², Галина Евгеньевна Марьина²,
Александра Александровна Архипенко²,
Василиса Борисовна Барановская^{1,2}**

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4; *e-mail: mn@filippov.org.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, д. 31.

*Статья поступила 5 апреля 2023 г. Поступила после доработки 5 апреля 2023 г.
Принята к публикации 27 апреля 2023 г.*

Существующие подходы к определению примесей в материалах на основе Ta и Nb предполагают перевод пробы в раствор с последующим выделением примесей. Эта процедура является достаточно сложной и занимает много времени. В связи с этим представляет интерес исследование возможностей прямого, в частности, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) твердых проб этих материалов. Обычная схема РФА, предполагающая экспериментальное построение градуировочных характеристик для каждого определяемого элемента, требует большого количества образцов сравнения, содержащих весьма широкий набор примесей. В настоящей работе проведена предварительная характеристика образцов технического тантала и ниобия и изделий на их основе. Показано, что для исходных материалов методом РФА можно установить только значимое отсутствие примесей, однако уже для спеченного гидрида ниобия и порошка тантала РФА можно использовать для экспресс-оценки состава. Для анализа предложено применять кристалл-дифракционный спектрометр «Спектроскан Макс-GVM», а для построения градуировки использовать штатное программное обеспечение, реализующее метод фундаментальных параметров (МФП). В этом случае получаемые содержания примесей могут отличаться на 1–2 порядка величины от опорных значений. Такой точности часто достаточно для корректировки технологических процессов. Установлены пределы обнаружения примесей методом РФА в материалах на основе Ta и Nb: для элементов, определяемых по линиям K-серии (от Ti до Co), предел обнаружения лежит в диапазоне от 30 до 60 млн⁻¹. Для элементов, определяемых по линиям M-серии (Ta), предел обнаружения составляет примерно 200 млн⁻¹, по линиям L-серии (Nb) — от 100 до 150 млн⁻¹.

Ключевые слова: тантал; ниобий; материалы на основе Nb и Ta; анализ твердых проб; рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ.

**EXPRESS X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS OF TECHNICAL-GRADE TANTALUM
AND NIOBIUM: FROM RAW MATERIALS TO PRODUCTS**

© **Liliya Yu. Mezhevaya,¹ Mikhail N. Filippov,^{1,2*} Olga I. Lyamina,²
Galina E. Mar'ina,² Aleksandra A. Arkhipenko,² Vasilisa B. Baranovskaya^{1,2}**

¹ National University of Science and Technology “MISIS”, 4, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia;
*e-mail: mn@filippov.org.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia

Received April 5, 2023. Revised April 5, 2023. Accepted April 27, 2023.

Determination of impurities in Ta- and Nb-based materials is a necessary operation in supporting technological processes. The existing approaches involve the transfer of a sample into a solution with subsequent isolation of impurities. This procedure is rather complicated and takes a lot of time. For this reason, it is of interest to study the possibilities of direct analysis of solid-phase samples of materials, e.g., X-ray fluores-

cence analysis (XRF). The usual scheme of X-ray fluorescence analysis, which involves the experimental construction of calibration characteristics for each element to be determined, requires using a large number of reference samples containing a rather wide range of impurities. We present the results of preliminary characterization of samples of technical-grade tantalum and niobium and products on their base. It is shown that for starting materials, only a significant absence of impurities can be determined using XPA, but even for sintered niobium hydride and Ta powder, XPA can be used as a method for rapid assessment of the composition. A SPECTROSCAN MAX GVM crystal-diffraction spectrometer can be used for analysis and a standard software that implements the fundamental parameter method (FPA) can be used for calibration. In this case, the obtained values of the content of impurities may differ by 1–2 orders of magnitude from the reference values. However, such an accuracy is often enough to correct technological processes. The limits of detecting impurities by XRF in Ta- and Nb-based materials are revealed: for elements determined by *K*-series (from Ti to Co), the detection limits lie in the range from 30 to 60 ppm, whereas for the elements determined by *M*-series (Ta) the detection limit is approximately 200 ppm and for *L*-series (Nb) the detection limit is in the range from 100 to 150 ppm.

Keywords: tantalum; niobium; Ta- and Nb-based materials; analysis of solid samples; express X-ray fluorescence analysis.

Введение

Обеспечение безопасности объектов атомной энергетики, а также соответствия продукции авиационной, электронной и радиотехнической промышленности эксплуатационным характеристикам требует постоянного контроля качества и чистоты используемых материалов. Современная опто- и радиоэлектроника, приборо- и автомобилестроение, химическая промышленность, металлургия, атомная и альтернативная энергетика напрямую зависят от качества используемых редких металлов (РМ), контроль химического состава и структуры которых — неотъемлемая часть производства материалов, содержащих РМ. В 70–80-х годах прошлого века для анализа материалов на основе РМ в основном использовали методы оптико-спектрального анализа, дуговой атомно-эмиссионный метод был стандартизован [1]. Сейчас большинство применяемых методик анализа включает перевод редких металлов в раствор и предварительное отделение примесей от основы пробы ввиду матричного влияния Ta и Nb [2, 3]. Однако масштабы применения редких тугоплавких материалов, таких как Nb и Ta, требуют развития методических подходов к экспрессной химической идентификации и панорамному химическому анализу. В значительной

степени это связано с длительностью переведения пробы в раствор, многостадийностью операций, разделением и маскированием мешающих примесей. Таким образом, возникает потребность в разработке методик прямого анализа твердых проб материалов, содержащих РМ, с учетом возможностей современной аппаратуры, метрологического и информационного обеспечения, что в первую очередь относится к методу РФА [4, 5]. Группа РМ обширна по составу и разнообразна по свойствам элементов, поэтому использование метода РФА перспективно для определения РМ как с точки зрения селективности, универсальности в части форм нахождения элементов, так и экспрессности [6, 7].

Цель данной работы — исследование аналитических возможностей РФА применительно к ниобию, танталу, исходным и промежуточным продуктам их получения.

Первичная характеристика объектов исследования

Первичная характеристика объектов технологического передела осуществлена с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и дуговым источником возбуждения спектра (ДАЭС), а также масс-спектрометрии с искровым источником ионизации (ИМС) (табл. 1–4).

Методом ИМС установлено, что содержание Ti, Mo, Zr, Ni, Al, Mg, Mn, Co, Sn, W в представленных пробах исходного и промежуточного материалов на основе Nb не превышает $3 \cdot 10^{-6} \%$, Si и Cu — $2 \cdot 10^{-5} \%$.

Содержание Mg, Mn, Co, Sn в представленных пробах конечного продукта на основе Nb не превышает $3 \cdot 10^{-6} \%$.

По данным ИМС содержание Zr, Al, Mg, Mn, Co в представленных пробах Ta — не более $3 \cdot 10^{-6} \%$.

Таблица 1. Результаты предварительного изучения исходного и промежуточного материалов на основе Nb

Table 1. Results of a preliminary study of the initial and intermediate materials based on Nb

Элемент	Содержание, %			
	Слиток ниобия (входной контроль сырья)		Спеченный гидрид ниобия (промежуточный)	
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС
Ta	<0,01	0,002	0,033	0,018
W	<0,01	<0,00001	<0,01	0,0005
Fe	<0,01	0,0001	Не опр.	0,0001

Предварительное изучение исследуемых материалов на основе ниобия и тантала показало, что целевыми контролируруемыми технологически значимыми примесями являются Nb, Ta, Ti, Cr, Mo, Si, Al, Fe, Cu, Ni.

В качестве объектов исследования выбраны исходный слиток Nb, пластина и порошок Ta, а также спеченный гидрид ниобия и конечный продукт Nb.

Экспериментальная часть

Для рентгенофлуоресцентного анализа использовали спектрометр «Спектроскан Макс-GVM» (ООО «НПО Спектрон», г. Санкт-Петербург) с МФП [8].

Рабочие параметры спектрометра: напряжение на аноде рентгеновской трубки — от 20 до 40 кВ; ток рентгеновской трубки — от 0,5 до 3,5 мА; материал анода рентгеновской трубки —

Таблица 2. Результаты предварительного изучения конечного продукта на основе Nb

Table 2. Results of a preliminary study of the final product based on Nb

Элемент	Содержание, %			
	Порошок ниобия (партия 1)		Порошок ниобия (партия 2)	
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС
Ta	0,394	0,3	0,033	0,018
W	0,011	0,0005	<0,01	0,0005
Ti	<0,01	0,0002	<0,01	0,001
Si	<0,01	0,005	<0,01	0,02
Fe	<0,01	0,03	<0,01	0,04
Mo	<0,01	0,004	<0,01	0,0001
Cu	<0,01	0,002	<0,01	0,002
Zr	<0,01	0,005	<0,01	0,0006
Ni	<0,01	0,0007	<0,01	0,005
Al	<0,01	0,02	<0,01	0,02

Таблица 3. Результаты предварительного изучения исходного и промежуточного материалов на основе Ta

Table 3. Results of a preliminary study of initial and intermediate materials based on Ta

Элемент	Содержание, %				
	Пластина Ta (входной контроль сырья)		Дегидрированный порошок Ta (промежуточный)		
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС	ДАЭС
Nb	0,0480	0,030	0,046	0,0300	0,042
W	<0,01	0,006	<0,01	0,0050	He опр.
Ti	<0,01	<0,000001	<0,01	<0,000001	<0,0005
Cr	<0,01	0,000007	<0,01	0,004	0,0085
Mo	<0,01	0,0005	<0,01	0,004	0,0024
Si	<0,01	0,00005	<0,01	0,0003	<0,0005
Fe	<0,01	0,00003	0,0280	0,0300	0,025
Cu	<0,01	0,00002	<0,01	0,0009	0,001
Ni	<0,01	<0,000002	<0,01	0,004	0,008
Sn	<0,01	<0,000003	<0,01	0,0007	0,0002

Таблица 4. Результаты предварительного изучения конечного продукта на основе Ta

Table 4. Results of a preliminary study of the final product based on Ta

Элемент	Содержание, %				
	Танталовый порошок 1 (продукт, проба 21423)		Танталовый порошок 2 (продукт, проба 21424)		
	АЭС-ИСП	ИМС	АЭС-ИСП	ИМС	ДАЭС
Nb	0,042	0,05	0,048	0,04	0,045
W	<0,01	0,004	<0,01	0,001	He опр.
Ti	<0,01	0,0003	<0,01	0,0004	<0,0005
Cr	<0,01	0,009	0,0385	0,04	0,027
Mo	<0,01	0,007	<0,01	0,0050	0,0015
Fe	0,028	0,05	0,12	0,15	0,075
Cu	He опр.	0,0003	He опр.	0,0010	<0,0005
Ni	He опр.	0,007	<0,01	0,009	0,012
Mn	He опр.	<0,000001	He опр.	0,002	0,0014

Pd; кристаллы-анализаторы — LiF(200), PET, KAP (RbAP).

Спектральные наложения. При определении возможных спектральных помех (табл. 5) необходимо учитывать, что содержание Ta и Nb как основных элементов на несколько порядков превосходит содержание примесей, поэтому влияние Ta и Nb может быть существенным за пределами интервала, равного полной ширине на половине высоты их ярких линий.

Для примесных элементов приведены только первые порядки наложений, для Ta и Nb — также и вторые порядки. Для Fe, Al и Si в материалах, состав которых выявлен в ходе предварительной характеристики, значимые наложения отсутствуют. При этом необходимо отметить, что регистрация линий Si и Al в связи с инструментальными особенностями используемого спектрометра осложнена, поэтому эти элементы из дальнейшего рассмотрения были исключены.

Кроме учета наложений, необходимо иметь в виду, что в приборе «Спектроскан Макс-GVM» присутствует аппаратный пик Fe.

Обсуждение результатов

Оценка пределов обнаружения искомых аналитов в исследуемых материалах. Оценку пре-

Таблица 5. Основные спектральные наложения

Table 5. Main spectral overlaps

Аналитическая линия	Положение линии, мÅ	Возможные наложения, мÅ
TaLa ₁	1522	CuKa ₁ 1540,6
TaLa ₂	1533	CuKa ₂ 1542,4
TaLβ	1327	WLa _{1,3} 1338 NiKβ _{1,3} 1500 NbKβ _{1,3} (II) 1331,2 NbKβ ₃ (II) 1332,2
TaMa	7252	Не попадает в диапазон кристалла PET
TaMβ	7023	WLa ₁ 6983 WLa ₂ 6992
NbLa ₁	5724	ZrLβ ₁ 5710
NbLa ₂	5732	
NbLβ ₁	5492	MoLa ₁ 5407 MoLa ₂ 5414
TiKa ₂	5504	NbLβ ₁ 5492
TiKa ₁	5497	
CuKa	1541,7	NbKa(II) 1486
CrKa	2290,9	TaLγ(II) 2272
NiKa	1659,1	WLa 1678
MoKa	1411,0	ZrKβ ₂ 1394 CuKβ ₂ 1422,2

делов обнаружения выполняли в соответствии с алгоритмом, предложенным в работах [9, 10]:

$$c_{\min} = 3\sqrt{2}s_b \frac{\Delta c}{\Delta I}, \quad (1)$$

где c_{\min} — предел обнаружения; s_b — среднеквадратическое отклонение (СКО) отдельных результатов измерений фона; $\Delta c/\Delta I$ — значение обратной чувствительности.

СКО фона, соответствующее положению аналитической линии, оценивали по формуле:

$$s_b = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (I_{bi} - \bar{I}_b)^2}, \quad (2)$$

где I_{bi} — значение интенсивности фона в i -м измерении; $\bar{I}_b = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{bi}$; n — число измерений.

Определение c_{\min} для элементов, определяемых по линиям K-серии. Экспериментальное определение предела обнаружения проводили для аналитической линии TiKa_{1,2} в Nb, поскольку для имеющихся образцов она свободна от наложений линий примесей. Измерения выполнены при напряжении на трубке 40 кВ, токе трубки 0,5 мА с использованием кристалла-анализатора LiF(200) (число измерений фона и интенсивности линии аналита $n = 10$), время набора данных — 20 с. Оценка СКО отдельных результатов измерений фона по формуле (2) составила ~11,5 имп, $\Delta I \approx 11695,4$ имп (средняя интенсивность на пике за вычетом средней интенсивности фона в положении максимума линии). Значение обратной чувствительности $\Delta c/\Delta I \approx 6,651 \cdot 10^{-5}$ %/имп. Таким образом, по формуле (1) имеем: $c_{\min} \approx 0,0032 \% = 32$ млн⁻¹.

Уменьшение напряжения на трубке до 20 кВ приводит к повышению предела обнаружения до 40 млн⁻¹.

Оценка предела обнаружения по Fe, выполненная аналогичным образом для линии Ka_{1,2}, показала несколько большие значения: $c_{\min} \approx 60 - 80$ млн⁻¹ для напряжения на трубке 40 кВ. Это может быть связано с наличием аппаратного пика железа в данном приборе.

Основываясь на полученных значениях для Ti и принимая во внимание близкие выходы флуоресценции для линий K-серии элементов от Ti до Ni, можно считать их предел обнаружения в материалах на основе ниобия равным 30 – 60 млн⁻¹.

Предел обнаружения Ta в материале на основе Nb оценили аналогично для следующих условий: напряжение на трубке — 40 кВ, ток трубки — 0,5 мА, время набора данных — 200 с. В качестве аналитической выбрана линия TaKβ, так

Таблица 6. Условия проведения экспресс-РФА материалов на основе Ta и Nb**Table 6.** Conditions for express XRF analysis of materials based on Ta and Nb

Элемент	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор	Элемент	Аналитическая линия	Кристалл-анализатор
Ta	TaLa _{1,2}	LiF(200)	Cr	CrKa _{1,2}	LiF(200)
Nb	NbLa _{1,2}	PET	Ni	NiKa _{1,2}	LiF(200)
Ti	TiKa _{1,2}	LiF(200)	Si	SiKa _{1,2}	PET
Fe	FeKa _{1,2}	LiF(200)	Mo	MoKa	LiF(200)
Zr	ZrLa	PET	Al	AlKa _{1,2}	RbAP
Cu	CuKa	LiF(200)			

как α -линия не попадает в угловой диапазон кристалла PET на данном приборе, а интенсивность на кристалле RbAP существенно хуже. Оценка предела обнаружения дает значение около 200 млн⁻¹. Значения пределов обнаружения других элементов, определяемых по линиям *M*-серии, должны быть аналогичными. Линии *M*-серии не могут использоваться в программе МФП для описываемого эксперимента, однако возможна разработка методики для определения конкретных элементов.

Таким образом, поскольку фон от линии *K*-серии от Ti до Co носит монотонный характер и выход флуоресценции также меняется монотонно, можно считать, что c_{\min} для *K*-серии лежит в диапазоне от 30 до 60 млн⁻¹. Для элементов, определяемых по линиям *M*-серии (Ta), c_{\min} составляет примерно 200 млн⁻¹, по *L*-серии (Nb) — от 100 до 150 млн⁻¹.

Полученные результаты позволяют использовать спектрометр «Спектроскан Макс-GVM» для экспресс-определения примесей, содержания которых превышают указанные значения.

Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ материалов на основе Ta и Nb. Основные параметры проведения РФА материалов на основе тантала и ниобия приведены в табл. 6 (напряжение на трубке — 40 кВ; ток трубки — 3,5 мА, если не оговорено иное).

Предварительная подготовка порошковых проб состояла в следующем: в качестве анализируемого материала использовали измельченный порошок, гомогенный по гранулометрическому и химическому составу, крупностью до 60 мкм, массой 1,0 – 2,0 г. Таблетки-излучатели для РФА готовили на полуавтоматическом гидравлическом прессе Herzog НТР-40, в качестве подложки использовали борную кислоту.

Содержания определяемых компонентов устанавливали с использованием встроенного программного обеспечения спектрометра «Спектр-Квант» с применением МФП [11 – 15]. Этот метод основан на установлении математической зависимости между измеренной и расчетной интенсивностями аналитического сигнала с учетом

таких факторов, как массовые коэффициенты поглощения, выходы флуоресценции, интенсивности первичного спектра, углы падения первичного рентгеновского излучения на образец и отражения флуоресцентного излучения, и ряда других параметров.

Чаще всего МФП используют при установлении содержаний компонентов проб неизвестного состава. Он отличается экспрессностью, однако является менее точным по сравнению с построением градуировочных зависимостей с использованием стандартных образцов состава. С середины прошлого века ведутся работы по совершенствованию МФП применительно к различным приборам.

Необходимо отметить, что во многих случаях имеют место значительные наложения аналитических линий, что может приводить к значимым искажениям результатов, получаемых с применением МФП. Регистрация сигнала означает, что содержание примеси выше предела обнаружения. Без специальной настройки программного обеспечения и применения поправок можно утверждать, что численные значения содержаний могут отличаться от опорных значений на 1 – 2 порядка величины. Важной для корректировки технологических процессов является возможность быстрого установления наличия той или иной примеси на определенном уровне.

Сопоставление результатов РФА с результатами предварительной характеристики.

В табл. 7, 8 сопоставлены результаты, полученные методами РФА и АЭС-ИСП. Использована аттестованная методика АЭС-ИСП со следующими метрологическими характеристиками: для содержания примесей в редких тугоплавких металлах от 0,001 до 0,5 % масс. диапазон стандартных отклонений (Sr) — 0,00003 – 0,013 % масс.

Как видно из представленных данных, наблюдается корреляция результатов АЭС-ИСП и РФА, при этом результаты РФА, как правило, являются несколько завышенными. Это наглядно иллюстрируют рис. 1, 2.

Полученные расхождения между результатами АЭС-ИСП и РФА по методу фундаменталь-

Таблица 7. Результаты сопоставительного эксперимента для проб на основе Nb**Table 7.** Results of the comparative experiment for Nb-based samples

Проба	Элемент	Содержание, %	
		АЭС-ИСП	РФА
Nb слиток	Ta	<0,01	0,015
	Fe	<0,005	0,009
	Nb	Основа	99,86
NbH	Ta	0,033	0,13
	Fe	<0,005	0,006
	Nb	Основа	99,87
Nb порошок, партия 1	Ta	0,4	0,5
	Fe	<0,005	0,09
	Cu	<0,005	0,02
	Nb	Основа	99,89
Nb порошок, партия 2	Ta	<0,01	0,2
	Fe	<0,005	0,04
	Cu	<0,005	0,03
	Nb	Основа	99,73

ных параметров являются значимыми. Возможные причины этого отмечены выше. При этом данные результаты демонстрируют практическую возможность определения ряда технически важных примесей в ниобии и тантале без специальной подготовки пробы и настройки программного обеспечения. В перспективе могут быть введены поправки в результаты и корректировка в методику.

Заключение

Установлено, что РФА может быть использован для экспрессной идентификации примесей в техническом тантале и ниобии на различных стадиях производственного цикла. Пределы обнаружения элементов, определяемых по линиям *K*-серии, в пробах исследуемого состава лежат в диапазоне от 30 до 60 млн⁻¹, для элементов, определяемых по линиям *M*-серии, значения ПО порядка 200 млн⁻¹, по линиям *L*-серии — от 100 до 150 млн⁻¹. При использовании МФП без специальной подготовки полученные значения могут отличаться от опорных на 1–2 порядка величины. Этого в большинстве случаев достаточно для корректировки технологических процессов. Разработка специальных методик может существенно повысить правильность экспресс-анализа.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государствен-

Таблица 8. Результаты сопоставительного эксперимента для проб на основе Ta**Table 8.** Results of the comparative experiment for Ta-based samples

Проба	Элемент	Содержание, %	
		АЭС-ИСП	РФА
Ta пластина	Nb	0,048	0,11
	Cr	<0,01	<0,006
	Fe	<0,005	<0,006
	Ni	<0,01	<0,006
	Ta	Основа	99,85
Дегидрированный порошок Ta	Nb	0,046	0,11
	Cr	0,004	0,04
	Fe	0,03	0,09
	Ni	<0,01	0,05
	Ta	Основа	99,71
Ta порошок 1	Nb	0,042	0,075
	Cr	<0,01	0,04
	Fe	0,028	0,07
	Ni	<0,01	0,08
	Ta	Основа	99,73
Ta порошок 2	Nb	0,048	0,09
	Cr	0,039	0,05
	Fe	0,12	0,17
	Ni	<0,01	0,08
	Ta	Основа	99,61

ного задания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справ. Т. 2. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 716 с.
2. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 5–14. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-5-14
3. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Методы анализа редких и благородных металлов — пути развития / Аналитика. 2019. Т. 9. С. 40–47. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.1.40.47
4. Суворова Д. С., Худоногова Е. В., Ревенко А. Г. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения содержания Ga, Hf и Ta в редкоземельных рудах / Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 4. С. 344–354. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.009
5. Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A. X-ray fluorescence determination of Cs, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / X-Ray Spectrom. 2017. Vol. 46. N 3. P. 200–208. DOI: 10.1002/xrs.2747
6. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
7. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. — Новосибирск: Наука, 1994. — 264 с.

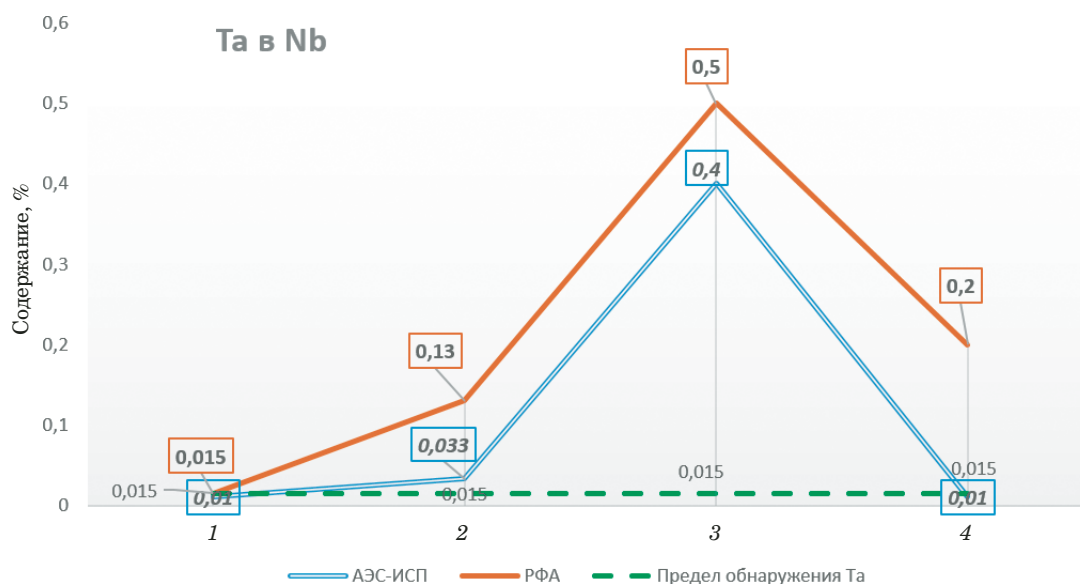


Рис. 1. Результаты определения тантала в материалах на основе ниобия методами АЭС-ИСП и РФА (1 — слиток Nb; 2 — NbH; 3, 4 — порошок Nb)

Fig. 1. Results of the determination of Ta content in Nb-based materials by ICP-AES and XRF (1 — Nb bar; 2 — NbH; 3, 4 — Nb powder)

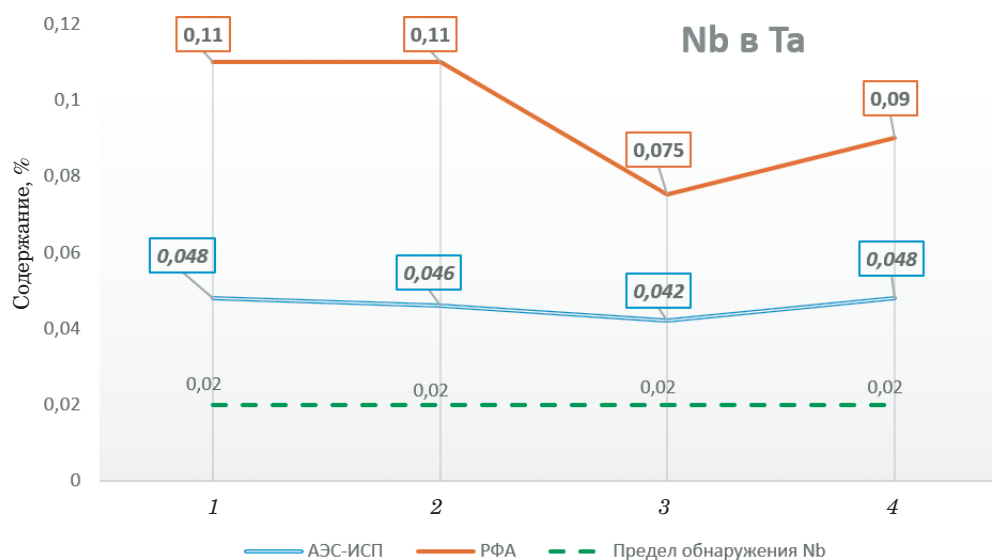


Рис. 2. Результаты определения ниобия в материалах на основе тантала методами АЭС-ИСП и РФА (1 — пластина Ta; 2 — дегидрированный порошок Ta; 3, 4 — порошок Ta)

Fig. 2. Results of the determination of Nb content in Ta-based materials by ICP-AES and XRF (1 — Ta plate; 2 — Ta dehydrated powder; 3, 4 — Ta powder)

8. Жижин И. П., Калинин Б. Д., Литинский А. В. и др. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «Спектроскан Макс». Аналитические характеристики / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 4. С. 463 – 469.
9. Борходоев В. Я. О связи пределов обнаружения и определения в рентгенофлуоресцентном анализе / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1143 – 1148. DOI: 10.7868/S0044450215090042
10. Борходоев В. Я. О пределе обнаружения в рентгенофлуоресцентном анализе / Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 11. С. 1141 – 1146. DOI: 10.7868/S0044450214110024
11. Sherman J., Winifred J. M. Adjustment of an Inverse Matrix Corresponding to Changes in the Elements of a Given Column or a Given Row of the Original Matrix / Ann. Math. Stat. 1950. Vol. 21. N 1. P. 124 – 127. DOI: 10.1214/aoms/1177729893
12. Бондаренко А. В., Белоновский А. В., Кацман Я. М. Применение метода фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе пульповых продуктов обогащения руд / Горная промышленность. 2021. № 5 – 2. С. 84 – 88.
13. Mantler M., Willis J., Lachance G., et al. Quantitative analysis / Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Eds. — Berlin – Heidelberg: Springer, 2006. P. 309 – 410. DOI: 10.1007/978-3-540-36722-2_5

14. **Борходоев В. Я.** Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
15. **Rousseau R.** Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis — A tutorial / *Spectrochim. Acta. B.* 2006. Vol. 7. P. 759 – 777. DOI: 10.1016/j.sab.2006.06.014

REFERENCES

1. **Mosichev V. I., Nikolaev G. I., Kalinin B. D.** Metals and alloys. Analysis and research. Methods of atomic spectroscopy. Atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analysis: Guide. Vol. 2. — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2006. — 716 p. [in Russian].
2. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Issues of standardization of the methods of chemical analysis in metallurgy / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 5 – 14 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-5-14
3. **Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Methods for the analysis of rare and precious metals — ways of development / *Analytika.* 2019. Vol. 9. N 1. P. 40 – 47 [in Russian]. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.1.40.47
4. **Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A.** Development of the XRF determination technique for the Ga, Hf, and Ta contents in rare earth ores / *Analit. Kontrol’.* 2016. Vol. 20. N 4. P. 344 – 354 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.009
5. **Suvorova D., Khudonogova E., Revenko A.** X-ray fluorescence determination of Cs, Ce, Nd, and Ta concentrations in rocks of various composition / *X-Ray Spectrom.* 2017. Vol. 46. N 3. P. 200 – 208. DOI: 10.1002/xrs.2747
6. **Losev N. F.** Quantitative X-ray fluorescent analysis. — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
7. **Revenko A. G.** X-ray spectral fluorescence analysis of natural materials. — Novosibirsk: Nauka, 1994. — 264 p. [in Russian].
8. **Zhizhin L. P., Kalinin B. D., Liunski A. V., et al.** X-ray fluorescence spectrometers “Spectroscan Maks”. Analytical parameters / *Analit. Kontrol’.* 2002. Vol. 6. N 4. P. 463 – 469 [in Russian].
9. **Borkhodoev V. Ya.** About a correlation between the limits of detection and determination in X-ray fluorescence analysis / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 11. P. 1307 – 1312. DOI: 10.1134/S106193481509004X
10. **Borkhodoev V. Ya.** About the limit of detection in X-ray fluorescence analysis / *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69. N 11. P. 1041 – 1046. DOI: 10.1134/S1061934814110021
11. **Sherman J., Winifred J. M.** Adjustment of an Inverse Matrix Corresponding to Changes in the Elements of a Given Column or a Given Row of the Original Matrix / *Ann. Math. Stat.* 1950. Vol. 21. N 1. P. 124 – 127. DOI: 10.1214/aoms/1177729893
12. **Bondarenko A. V., Belonovsky A. V., Katzman Ya. M.** Application of fundamental parameter method in X-ray fluorescence Analysis of Pulp Products in Ore Concentration / *Gorn. Prom.* 2021. N 5 – 2. P. 84 – 88 [in Russian].
13. **Mantler M., Willis J., Lachance G., et al.** Quantitative analysis / *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, B. Beckhoff, B. Kanngießler, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Eds. — Berlin – Heidelberg: Springer, 2006. P. 309 – 410. DOI: 10.1007/978-3-540-36722-2_5
14. **Borkhodoev V. Ya.** X-ray fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters. — Magadan: SVKNII FEB RAN, 1999. — 279 p. [in Russian].
15. **Rousseau R.** Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis — A tutorial / *Spectrochim. Acta. B.* 2006. Vol. 7. P. 759 – 777. DOI: 10.1016/j.sab.2006.06.014

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-13-22>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГХ-МС В СОЧЕТАНИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА МАГНИТНОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОМ ПОЛИМЕРЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИСФЕНОЛА А В ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

© Александр Сергеевич Губин*, Алексей Алексеевич Кушнир, Павел Тихонович Суханов

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия, 394036, г. Воронеж, просп. Революции, д. 19; *e-mail: goubinne@mail.ru

Статья поступила 13 февраля 2023 г. Поступила после доработки 15 марта 2023 г. Принята к публикации 23 марта 2023 г.

Для определения бисфенола А (БФА) предложено использовать метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) и предварительным концентрированием на сорбенте с молекулярными отпечатками БФА (масса сорбента — 50 мг, время сорбции — 10 мин, рН = 3, десорбент — метанол). Сорбент извлекает из водных растворов при однократной сорбции около 96 % БФА и характеризуется высоким показателем импринтинг-фактора, достигающим 7,1. В качестве объектов исследования выбраны почвы урбанизированных территорий, а также типичные черноземы и остаточно-карбонатные черноземы за пределами крупных городов Воронежской области. Предел обнаружения БФА составил 0,07 мкг/кг (в пересчете на сухую почву), диапазон линейности градуировочного графика — 0,3 – 35 мкг/кг. Определению мешает загрязнение почвы нефтепродуктами, которое устраняется промывкой *n*-гептаном. Выявлено, что существенное влияние на миграцию БФА по почвенному профилю оказывает рН почв. Построены кривые распределения концентраций БФА по почвенному профилю до глубины 1 м. Установлено, что концентрации БФА в почвах урбанизированных территорий зависят от их загрязненности отходами: концентрации БФА максимальны (29,84 мкг/кг) в пробах, отобранных вблизи полигона ТКО на глубине 20 см. В остальных точках в пределах городской черты максимальные концентрации находятся в диапазоне 5,38 – 8,77 мкг/кг. За пределами г. Воронежа в более щелочных типичных и остаточно-карбонатных черноземах увеличивается подвижность БФА, значительные концентрации определены на глубине 50 – 80 см. Разработанная схема может быть применена для целевого скрининга и мониторинга содержания БФА в почвенных горизонтах в зависимости от типов почв, метеорологических условий (количества осадков, годового режима температур), а также загрязнения территории (наличия несанкционированных свалок, полигонов ТКО, очистных сооружений вблизи точки отбора).

Ключевые слова: бисфенол А; определение; почвы; ГХ-МС; концентрирование; магнитный молекулярно-импринтированный полимер.

APPLICATION OF THE GC-MS METHOD IN COMBINATION WITH PRELIMINARY SOLID PHASE EXTRACTION ON A MAGNETIC MOLECULAR IMPRINTED POLYMER FOR THE DETERMINATION OF BISPHENOL A IN SOILS OF VARIOUS TYPES

© Aleksandr S. Gubin,* Aleksei A. Kushnir, Pavel. T. Sukhanov

Voronezh State University of Engineering Technologies, 19, prosp. Revolutsii, Voronezh, 394036, Russia; *e-mail: goubinne@mail.ru

Received February 13, 2023. Revised March 15, 2023. Accepted March 23, 2023.

A method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in combination with pre-concentration on a sorbent with BPA molecular imprints (dosage of sorbent — 50 mg, sorption time — 10 min, pH — 3, desorption with methanol) is used to determine bisphenol A (BPA). The sorbent extracts about 96% of BPA from aqueous solutions with a single sorption and is characterized by a high imprinting factor reaching 7.1. The samples of soils of urbanized territories, as well as typical chernozems and residual carbonate chernozems outside the large cities of the Voronezh region were studied. The limit of BPA detection was 0.07 µg/kg (in terms of dry soil), the range of the linearity of the calibration graph was 0.3 – 35 µg/kg.

Determination of bisphenol is hindered by soil contamination with petroleum products, which can be eliminated by washing with heptane. It has been revealed that pH of soils has a significant effect on the BPA migration of along the soil profile. The concentration curves of the BPA distribution over the soil profile up to a depth of 1 m were plotted. The maximum BPA concentrations in the soils of urbanized territories depend on the contamination of the territory with polymer waste. The maximum BPA concentrations (29.84 µg/kg) were determined at a depth of 20 cm in samples taken near the landfill of municipal solid waste. At other points within the city limits, the maximum concentrations range within 5.38 – 8.77 µg/kg. Outside the city of Voronezh, the mobility of BPA increases in more alkaline typical and residual-calcareous chernozems and significant concentrations of the pollutant were found at a depth of 50 – 80 cm. The developed scheme can be applied to targeted screening and monitoring of the BPA content. The method can be used for BPA determination in soil horizons for various soil types, meteorological conditions (precipitation, annual temperature regime), and contamination of the territory (the presence of unauthorized landfills, MSW landfills, sewage treatment facilities near the sampling point).

Keywords: bisphenol A; determination; soils; GC-MS; concentration; magnetic molecularly imprinted polymer.

Введение

Бисфенол А (БФА) находит применение в изготовлении пластиков, эпоксидных резин, посуды, упаковочных материалов, а также в качестве внутреннего покрытия тары для пищевых продуктов [1]. Чаще всего БФА используют в производстве поликарбонатов, широкое применение которых определяет практически повсеместное распространение БФА. Особенностью его накопления в различных средах является очень незначительная эмиссия свободного БФА. Обычно загрязнение сред начинается с накопления в них микропластиков — частиц полимеров размером менее 5 мкм [2]. Поскольку поликарбонаты — дешевые, но достаточно нестойкие материалы по отношению к факторам окружающей среды, через несколько лет они начинают разрушаться и рассыпаться. Более крупные частицы полимера фрагментируются на более мелкие. Параллельно могут протекать и другие процессы, приводящие к деградации пластика. Особенно активно они происходят на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО), где отходы полимеров могут попадать в щелочные или кислые среды, в частности, в почвы, где поликарбонат разрушается с выделением свободного БФА.

Бисфенолы известны как вещества, негативно влияющие на эндокринную систему (endocrine-disrupting chemicals). Однако в почвах их токсическое действие проявляется в угнетении активности микробиома почвы [3]. Помимо БФА, исследовано влияние бисфенолов S и F на почвенный микробиом. Установлено, что токсическое действие на разные группы микроорганизмов существенно отличается, выделены группы микроорганизмов, наиболее чувствительные к определенному бисфенолу. Под действием осадков микропластики и свободный БФА вымываются из почв в природные воды и оседают в донных отложениях, где продолжают процессы деградации, а также возникает прямое негативное действие на водную биоту, проявляющееся в эндокринных нарушениях и феминизации [4, 5].

Концентрации бисфенолов в почвах существенно различаются. В работе [6] установлено, что концентрация БФА на сельскохозяйственных угодьях составляет 32 – 147 мкг/кг. В Мексике концентрация БФА на орошаемых сточными водами полях колебалась в пределах 1,6 – 30,2 мкг/кг [7], в Китае (по данным мониторинга 20 провинций) наблюдается значительный разброс концентраций — от 0,42 до 325 мкг/г [8]. В поверхностном слое почв на юго-востоке Китая содержание БФА составило от 38 до 2960 нг/кг [9].

В большинстве работ обычно изучают загрязнение почв бисфенолами на глубине до 20 или до 40 см. Однако не менее важно знать распределение токсиканта по всему почвенному профилю. Это помогает оценить сорбционные возможности вещества, а также его подвижность в грунтах и возможность мигрировать с осадками в грунтовые воды. В исследовании [8] проведен анализ распределения БФА и его тетрабромпроизводного до глубины 90 см в почвах с рН около 6. Образцы отбирали на горизонтах 0 – 20, 20 – 40, 40 – 60 и 60 – 80 см. Установлено, что концентрации бисфенолов максимальны в слое 0 – 20 см, на глубине 80 см удается идентифицировать только следовые количества токсиканта.

Для определения БФА в почвах применяют спектральные, электрохимические и хроматографические методы анализа (табл. 1): пределы определения составляют от 0,01 мкг/мл до 3,82 нг/кг [10 – 15]. Несмотря на высокие степени извлечения (более 81%), при пробоподготовке часто применяют большие объемы растворителей. Недостатком приведенных методов также является большое время пробоподготовки (экстракции и сорбции).

В РФ не проводят систематических мониторинговых исследований содержания БФА в воде, донных отложениях, почве и биологических объектах. Содержания БФА и микропластиков в почвах не нормируются, и даже ориентировочные уровни загрязнения почв БФА и соединениями, в состав которых он входит, неизвестны.

Цель настоящей работы заключалась в оценке содержания БФА в почве, в том числе его распределения по профилю почвы. Для решения данной задачи мы использовали щелочную экстракцию из почв с дальнейшей очисткой пробы и концентрированием с применением молекулярно-импринтированного полимера с отпечатками БФА и последующим определением аналита методом ГХ-МС с дериватизацией уксусным ангидридом.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы. БФА содержал не менее 98 % чистого вещества (Merck). Для подщелачивания проб использовали КОН и K_2CO_3 квалификации чда (Ленреактив), для подкисления — HCl (чда, Камская химическая компания). Десорбцию проводили с применением метанола (квалификация для хроматографии, осч, Химмед, РФ). Для промывки сорбента применяли *n*-гептан (квалификация для хроматографии, хч, Экос-1, РФ). Упаривание концентратов осуществляли с использованием испарительного концентратора в токе азота EvaPor (Пушинские Лаборатории, РФ).

Отбор проб почв. Отбор проводили в ноябре 2021 г. Были выбраны семь точек отбора: три точки в городской черте г. Воронежа, три — вблизи полигона ТКО, одна — вблизи несанкцио-

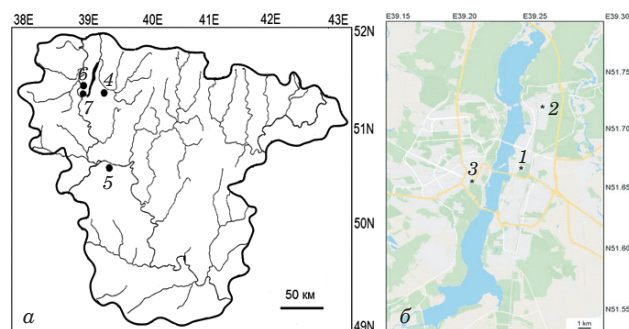


Рис. 1. Точки отбора проб на территории г. Воронежа (а) и в Воронежской области (б): 1 — ул. Ленинградская; 2 — ул. Землячки; 3 — ул. Станкевича; 4 — с. Новая Усмань; 5 — с. Лиски; 6, 7 — полигон ТКО «Каскад»

Fig. 1. Sampling points on the territory of the city of Voronezh (a) and in the Voronezh Region (b): Leningradskaya ul. (1); ul. Zemlyachki (2); ul. Stankevicha (3); Novaya Usman (4); Liski (5); landfills (6, 7)

нированной свалки в Воронежской области (рис. 1). Характеристики точек пробоотбора представлены в табл. 2. Проводили отбор поверхностного слоя (0 – 5 см), а также горизонтов на глубине 15 – 25, 45 – 55, 75 – 85 и 95 – 105 см. Для каждого образца дополнительно определяли рН водной вытяжки (рис. 2).

Пробоподготовка. Образец почвы высушивали при комнатной температуре, очищали от камней и остатков корней и измельчали на шаровой

Таблица 1. Методы определения Бисфенола А в почве

Table 1. Determination of bisphenol A in soils and analytical performance of methods

Метод анализа	Пробоподготовка образцов	Предел определения	Диапазон определяемых содержаний	Степень извлечения, R, % (S, %)	Литература
Флуоресцентная спектрометрия	Экстракция этилацетатом (15 мл) при воздействии ультразвука (40 мин) и центрифугирование (15 мин)	0,35 мкг/г	1,25 – 3,45 мкг/г	88,5 – 101,1	[10]
Электрохимическое определение*	Экстракция метанолом (10 мл) при воздействии ультразвука (30 мин)	0,192 мкмоль/л	0,8 – 8,0 мкмоль/л	93,6 – 104,6 (4,19 – 16,41)	[11]
Сверхэффективная жидкостная хроматография — тандемная МС	Ускоренная экстракция растворителем в сочетании с поточной очисткой экстракта сорбентом**	0,03 нг/г	—	81 – 96 (<9,4)	[12]
Электронно-ионизационная ГХ-МС	Обработка 0,1 М КОН, ацетонитрилом и диэтил(бромдиформетил)фосфонатом (время перемешивания — 30 с)	0,001 мкг/мл***	0,1 – 6,0 мкг/мл	—	[13]
ГХ-МС/МС	Экстракция смесью метанола и уксусной кислоты (90:10 по объему) и очистка экстракта с помощью дисперсионной твердофазной экстракции (сорбент С18)	3,82 нг/кг	—	89 – 98 (2 – 21)	[14]
ГХ-МС	Экстракция этилацетатом (5 мл, 15 мин) при воздействии ультразвука	0,003 нг/г	—	20,5 – 102,5 (9,6)	[15]

* В работе применялся стеклоуглеродный электрод с магнитным приводом, модифицированный магнитным молекулярно-импринтированным полимером.

** Растворитель — смесь метанола и ацетона (50:50 по объему) и 1 %-й муравьиной кислоты, сорбент — нейтральный оксид алюминия.

*** Представлен предел обнаружения.

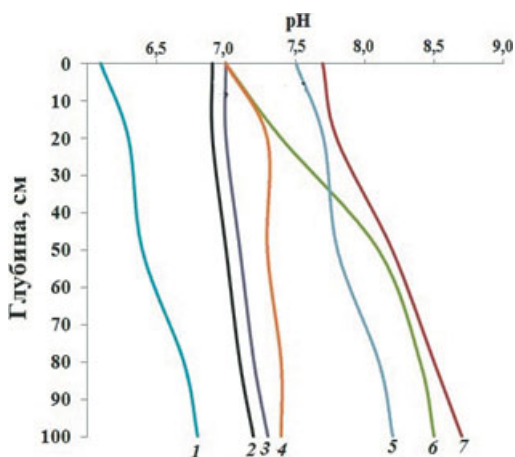


Рис. 2. Зависимость pH водных вытяжек от глубины: 1 — черноземы, выщелоченные к северу от полигона ТКО «Каскад»; 2 — урбо-дерново-лесные песчаные и супесчаные на древнеаллювиальных отложениях, ул. Ленинградская; 3 — урбаноземы надпойменных террас, ул. Землячки; 4 — урбаноземы плакоров и пологих склонов суглинистые на лессовидном суглинке, ул. Станкевича; 5 — чернозем типичный, с. Новая Усмань; 6 — чернозем типичный к югу от полигона ТКО «Каскад»; 7 — чернозем остаточно-карбонатный, с. Лиски

Fig. 2. Dependence of pH of water extracts vs depth: 1 — chernozems leached to the north of the landfill; 2 — urban-sod-forest sandy and sandy loam on ancient alluvial deposits, Leningradskaya ul.; 3 — urbanozems of above-floodplain terraces, Zemlyachki ul.; 4 — urbanozems of plateaus and gentle slopes loamy on loess-like loam, Stankevicha ul.; 5 — typical chernozem, Novaya Usman; 6 — typical chernozem south of the landfill; 7 — residual-calcareous chernozem, Liski

мельнице. Отбирали 20 г высушенного и очищенного образца почвы и добавляли к нему 50 мл смеси 0,1 М КОН и 0,25 М K_2CO_3 . Перемешивали раствор в течение 1 ч, отстаивали 30 мин и отбирали 10 мл верхнего осветленного раствора, пропуская его через тefлоновый фильтр с

размером пор 45 мкм. После фильтрования раствор помещали в пробирку для сорбционного концентрирования. Если он оставался слегка мутным, его отстаивали 12 ч в холодильнике при температуре 2 – 5 °С, а затем отбирали верхний слой жидкости.

Сорбционное концентрирование. Для сорбционного концентрирования применяли магнитный сорбент, модифицированный молекулярно-импринтированным полимером с отпечатками БФА. Синтез сорбента и его свойства описаны в работах [16, 17]. Сорбент извлекает из водных растворов при однократной сорбции около 96 % БФА и характеризуется высоким показателем импринтинг-фактора, достигающим 7,1. Раствор после фильтрования подкисляли концентрированной HCl до pH 3, затем добавляли 0,05 г магнитного сорбента и 10 мин перемешивали. Сорбент извлекали магнитом, переносили в полипропиленовую пробирку Эппендорфа и добавляли 1 мл метанола (для десорбции). После встряхивания в течение 5 мин на шейкере сливали экстракт в другую пробирку Эппендорфа, удерживая сорбент магнитом, и упаривали в слабом токе азота до объема 0,1 мл.

Определение методом ГХ-МС. Анализ проводили после дериватизации уксусным ангидридом, как изложено в работе [18], с использованием хроматографа Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD: объем пробы — 1,0 мкл, деление потока — 30:1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), фаза — (5 % фенил)-метилполисилоксан, газ-носитель — He (1,0 мл/мин), температура узла ввода пробы — 280 °С, температура источника ионов — 250 °С. При электронной ионизации пробы энергия электронов составляла 70 эВ. Обработку хроматограмм проводили в режиме сканирования и

Таблица 2. Характеристика точек отбора проб почв разного типа

Table 2. Characteristics of soil sampling points

Точка отбора	Места отбора проб и их координаты	Тип почв
1	г. Воронеж, ул. Ленинградская, 51°40'46" с.ш. 39°15'87" в.д.	Урбо-дерново-лесные песчаные и супесчаные на древнеаллювиальных отложениях [20]
2	г. Воронеж, ул. Землячки, 51°43'75" с.ш. 39°17'00" в.д.	Урбаноземы надпойменных террас [20] (точка расположена в 300 м от крупной несанкционированной свалки)
3	г. Воронеж, ул. Станкевича, 51°39'81" с.ш. 39°11'52" в.д.	Урбаноземы плакоров и пологих склонов суглинистые на лессовидном суглинке [20]
4	с. Новая Усмань, ул. Воскресенская, 51°40'69" с.ш. 39°27'92" в.д.	Чернозем типичный (точка расположена в 1,4 км от полигона ТКО и 1,2 км от очистных сооружений)
5	с. Лиски, 50°56'82" с.ш. 39°28'95" в.д.	Чернозем остаточно-карбонатный (рядом находится небольшая несанкционированная свалка)
6	Семилукский район, бывший полигон ТКО «Каскад», 51°38'47" с.ш. 39°00'90" в.д.	Чернозем выщелоченный (точка расположена на 500 м к северу от закрытого полигона ТКО)
7	Семилукский район, бывший полигон ТКО «Каскад» ТКО, 51°38'11" с.ш. 39°00'45" в.д.	Чернозем типичный (точка расположена на 900 м к югу от закрытого полигона ТКО)

мониторинга. Для режима мониторинга использовали свойства дериватов образовывать фрагментарные ионы с $m/z = 213, 228$ и 270 .

Оценка аналитических характеристик метода. Для оценки аналитических возможностей метода определения БФА в качестве модельной среды использовали образец дерновой лесной почвы из Воронежского биосферного заповедника (фоновая территория). Его искусственно загрязняли метанольным раствором БФА различных концентраций. Аналогичные процедуры проводили с меловыми породами, поскольку нижние слои чернозема часто представляют собой известняковые почвы с преобладанием карбоната кальция или карбоната кальция с примесью доломита. Правильность определения проверяли методом «введено – найдено» (табл. 3).

Основное мешающее влияние на определение БФА оказывает высокое содержание нефтепродуктов в почвах урбанизированных территорий. В целях изучения влияния нефтепродуктов образцы дерновой лесной почвы загрязняли стандартной смесью, приготовленной из ГСО 10113 «Нефтепродукты в почвах по ПНД Ф 16.1:2.2.22–98 (3 – 5 мг/кг/ИК)», до концентрации 3,0 мг/кг. Для устранения матричного эффекта перед десорбцией магнитный сорбент помещали в 5 мл *n*-гептана, перемешивали 2 – 3 мин и после сливали растворитель. Хроматограммы загрязненного нефтепродуктами образца почвы до и после очистки *n*-гептаном представлены на рис. 3.

Для каждой пробы проводили три параллельных определения. Строили графики зависи-

мых концентраций БФА (мкг/кг сухого веса почвы) от глубины (см). Для упрощения восприятия графической информации глубину поверхностного слоя принимали за 0, остальные горизонты — по средней глубине, т.е. 20, 50, 80 и 100 см для горизонтов 15 – 25, 45 – 55, 75 – 85 и 95 – 105 см соответственно.

Обсуждение результатов

Метод подразумевает применение для экстракции сильнощелочных растворов, поэтому большинство микропластиков, в состав которых входит БФА, в этих условиях полностью распадается с выделением свободного БФА, который при подкислении до pH 3 переходит в молекулярную форму. Таким образом, метод позволяет определить сумму БФА, входящего в состав пластиков (микро- и нанопластиков), и свободного БФА, который образовался в грунте при микробиологической деградации полимерных материалов, разрушения пластиков под действием физических факторов, а также попавшего в почвы посредством других источников эмиссии.

При анализе незагрязненных или слабо загрязненных нефтепродуктами модельных образцов грунтов предел обнаружения составил 0,07 мкг/кг (см. табл. 3). Интервал линейности градуировочного графика охватывает два порядка концентрации и составляет 0,2 – 35 мкг/кг. Анализ затрудняют гуминовые и фульвокислоты, а также продукты их микробиологического распада, содержание которых наиболее велико в верхнем слое (0 – 20 см). Их удается практически полностью удалить длительным отстаиванием.

Таблица 3. Аналитические характеристики метода определения БФА в почвах различной степени загрязненности с применением модельных образцов ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. Analytical performances for the method of BPA determination in soils with a different degree of contamination for model samples ($n = 3$; $P = 0.95$)

Образец	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	$S_r, \%$	r^2	Предел обнаружения, мкг/кг	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/кг
Дерновая лесная почва	0,5	0,52 ± 0,04	7,7	0,995	0,07	0,2 – 35
	1,0	0,99 ± 0,05	4,5			
	10,0	9,92 ± 0,40	3,1			
Дерновая лесная (загрязненная нефтепродуктами)	0,5	0,77 ± 0,11	15,2	0,982	0,4	1,2 – 25
	1,0	1,21 ± 0,25	11,0			
	10,0	10,87 ± 1,53	7,8			
Дерновая лесная (загрязненная нефтепродуктами, промывка сорбента <i>n</i> -гептаном)	0,5	0,57 ± 0,06	8,1	0,994	0,1	0,3 – 35
	1,0	1,05 ± 0,09	5,7			
	10,0	10,09 ± 0,45	3,4			
Меловой грунт (известковая почва)	0,5	0,49 ± 0,03	6,8	0,996	0,06	0,2 – 40
	1,0	1,00 ± 0,04	3,9			
	10,0	9,98 ± 0,36	2,9			

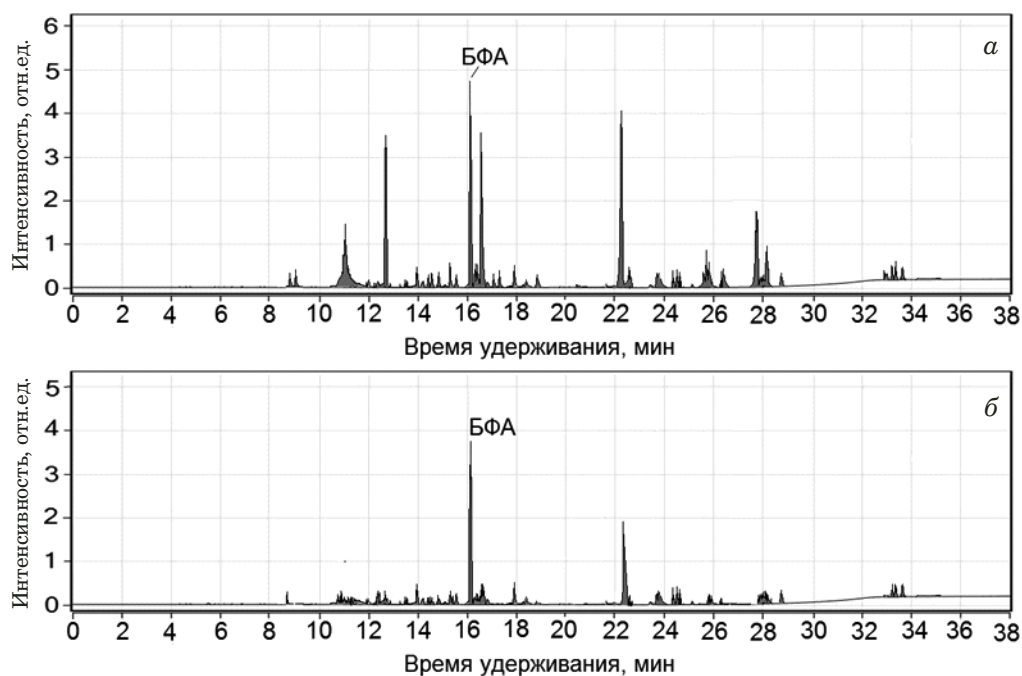


Рис. 3. Хроматограммы образцов почвы, загрязненных нефтепродуктами, до промывки *n*-гептаном (а) и после нее (б) (время удерживания БФА — $16,08 \pm 0,11$ мин)

Fig. 3. Chromatograms of the soil samples contaminated with petroleum products before (a) and after washing with heptane (b) (BFA retention time — 16.08 ± 0.11 min)

Однако в отдельных образцах определению БФА могут мешать фенолкарбоновые кислоты, образующиеся в результате распада гумусовых кислот. В целом чем больше глубина отбора проб, тем меньше примесей, оказывающих заметное влияние на результаты определения БФА.

Меловые (известковые) грунты или меловые горизонты почв содержат значительно меньшее количество органических примесей или практически их не содержат. Такие матрицы являются более чистыми по сравнению с верхними слоями почвенного профиля. На хроматограммах обычно наблюдается небольшое количество побочных пиков. Предел определения БФА уменьшается и составляет $0,06$ мкг/г, диапазон линейности градуировочного графика расширяется до $0,2 - 40$ мкг/г.

В почвах, загрязненных нефтепродуктами (при проведении анализа без промывки сорбента *n*-гептаном), предел определения БФА выше приблизительно в 6 раз ($0,4$ мкг/г). Результаты определения БФА оказываются сильно завышенными, особенно в области малых концентраций ($0,5 - 1,0$ мкг/кг). Диапазон линейности градуировочного графика значительно сужается. При промывке сорбента *n*-гептаном после сорбции из него десорбируются нефтепродукты, жироподобные и другие гидрофобные вещества, частично — некоторые хлорфенолы, алкилфенолы и гуминовые кислоты. БФА относительно слабо растворим в *n*-гептане по сравнению с другими со-

единениями, присутствующими в матрице [19], поэтому после промывки сорбента данным растворителем чувствительность определения повышается в 4 раза, а диапазон линейности градуировочного графика практически такой же, как для не загрязненных нефтепродуктами грунтов.

Практически все грунты внутри территории г. Воронежа представляют собой техногенно измененные ландшафты. Идентификация профиля почв и отношение их к определенному типу затруднены. Поэтому их относят к урбаноземам, указывая родоначальный тип почв [20] (см. табл. 2). В точках отбора проб в черте г. Воронежа водные вытяжки имеют нейтральную реакцию среды. Небольшое изменение pH в сторону щелочной реакции происходит по мере увеличения глубины.

В точках отбора в границах города (№ 1 – 3), несмотря на различное содержание БФА и исходный тип почв, распределение загрязнителя по глубине почв имеет одинаковый вид (табл. 4, рис. 4). Содержание БФА максимально на глубине 20 см, далее оно резко снижается и на глубине около 80 см обычно составляет менее 1 мкг/кг. На глубине 100 см БФА не детектируется. Такое распределение концентраций БФА по профилю почвы можно объяснить проникновением частиц микропластика на глубину около 20 см. Далее миграция микропластика осложняется уплотнением слоев почвы. На глубинах 50 – 80 см детектируются незначительные концентрации БФА.

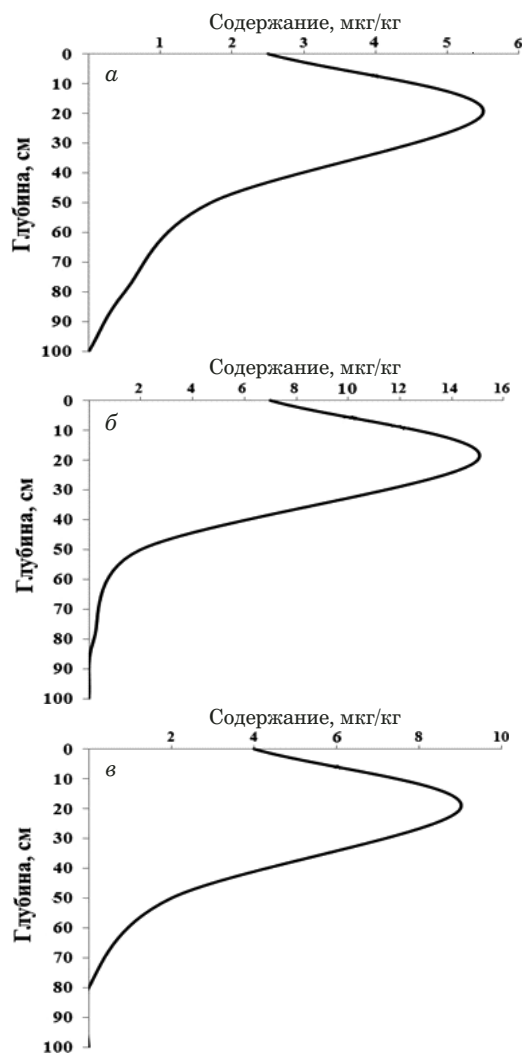


Рис. 4. Распределение БФА по профилю почв в г. Воронеже в различных точках отбора: *a* — урбо-дерново-лесные песчаные и супесчаные на древнеаллювиальных отложениях (точка № 1); *b* — урбаноземы надпойменных террас (точка № 2); *c* — урбаноземы плакоров и пологих склонов суглинистые на лессовидном суглинке (точка № 3)

Fig. 4. Distribution of BFA in the profile of soils in the city of Voronezh at different sampling points: *a* — urban-sod-forest sandy and sandy loam on ancient alluvial deposits (No. 1); *b* — urbanozems of above-floodplain terraces (No. 2); *c* — urbanozems of plateaus and gentle slopes loamy on loess-like loam (No. 3)

Таблица 4. Результаты определения БФА в почвах Воронежской области ($n = 3; P = 0,95$)

Table 4. Results of the BPA determination in the soils of the Voronezh region ($n = 3; P = 0.95$)

Точка отбора	Концентрации БФА (мкг/кг) на глубине, см ($S_p, \%$)				
	0 – 5	15 – 25	45 – 55	75 – 85	95 – 105
1	2,52 ± 0,21 (6,8)	5,38 ± 0,25 (4,7)	1,63 ± 0,15 (8,9)	0,54 ± 0,07 (12,0)	—
2	3,99 ± 0,25 (6,1)	8,77 ± 0,37 (2,5)	1,89 ± 0,17 (8,2)	Ниже ПО	—
3	7,05 ± 0,50 (5,7)	15,18 ± 1,17 (3,8)	1,94 ± 0,18 (7,8)	0,38 ± 0,05 (11,8)	—
4	8,04 ± 0,31 (3,2)	1,87 ± 0,18 (8,2)	2,78 ± 0,21 (6,8)	6,84 ± 0,35 (3,7)	—
5	4,94 ± 0,29 (5,0)	0,82 ± 0,11 (10,9)	6,49 ± 0,25 (5,1)	Ниже ПО	—
6	25,02 ± 1,21 (2,1)	29,84 ± 1,89 (1,9)	4,78 ± 0,31 (6,2)	1,82 ± 0,25 (10,2)	Ниже ПО
7	12,17 ± 1,61 (3,5)	11,17 ± 0,67 (2,5)	12,18 ± 0,54 (3,6)	7,22 ± 0,43 (5,2)	2,57 ± 0,25 (9,0)

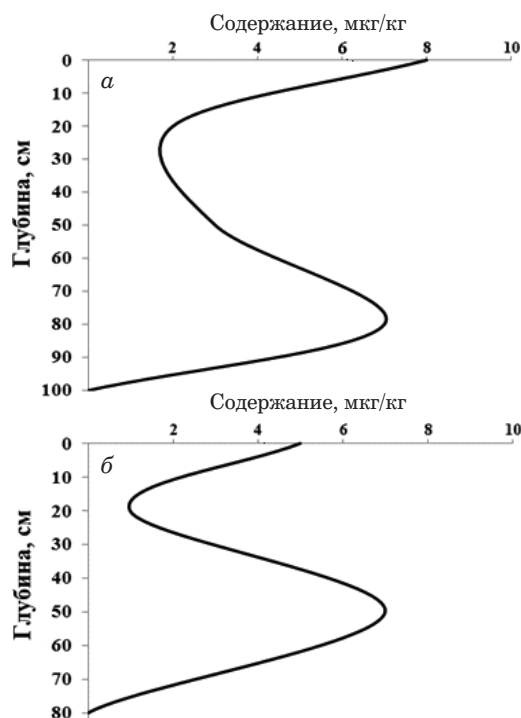


Рис. 5. Распределение БФА по профилю почв: *a* — в точке № 4 (чернозем типичный); *b* — в точке № 5 (чернозем остаточно-карбонатный)

Fig. 5. Distribution of BFA in the soil profile: *a* — point No. 4 (typical chernozem); *b* — point No. 5 (residual-carbonate chernozem)

Вероятно, это свободный БФА, образовавшийся при деградации пластика за счет деятельности почвенных микроорганизмов [21]. Распределение БФА по профилю почвы совпадает с ранее приведенными в работе [8].

В точках отбора проб за пределами г. Воронежа распределение БФА по профилю почвы представляет собой S-образную кривую (см. табл. 4, рис. 5). В отличие от городской территории, максимум концентраций достигается на больших глубинах. В точке № 4 почвы представлены типичными черноземами с выраженной щелочностью по всему профилю (см. рис. 2): pH дости-

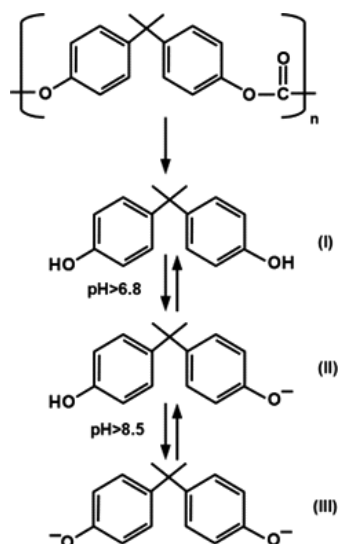


Рис. 6. Дегградация поликарбоната и формы бисфенола А при различных значениях pH: I — молекулярная форма; II — ионная форма (ионизация одной OH-группы); III — ионная форма (ионизация двух OH-групп)

Fig. 6. Degradation of polycarbonate and BPA forms at different pH values: I — molecular form; II — ionic form (ionization of one OH-group); III — ionic form (ionization of two OH-groups)

гает значений >8 на глубине около 50 см. Щелочная среда способствует дегградации полимеров, содержащих БФА, особенно поликарбонатов на основе БФА [21]. Выраженная щелочная среда также способствует ионизации OH-групп БФА (рис. 6). Ионизированные формы (соли БФА) характеризуются значительно большей растворимостью в воде, обладают большей подвижностью и могут мигрировать в более глубокие слои почв. Ионизация БФА начинается примерно при pH 6,8 – 6,9 (рис. 7), значения pH $> 7,5$ способствуют более активному протеканию ионизации. При pH 8,2 около 12 % БФА находится в ионизированном состоянии. Подвижные формы БФА продвигаются в более глубокие слои почвы.

В точке № 5 почвы представлены остаточнокarbonатными черноземами, у которых тонкий верхний плодородный слой толщиной 20 – 30 см сменяется меловыми слоями — мелкокусовым карбонатом кальция с примесью доломита. На глубине ниже 70 см формируются монолитные слои мела. Известковые почвы характеризуются высокой щелочностью (см. рис. 2). В поверхностном слое такой почвы pH = 8,2, на глубине 100 см pH = 8,7. При pH 8,2 – 8,7 происходит более интенсивная ионизация БФА, доля ионизированных форм в растворе (pH 8,7) составляет около 17 % (см. рис. 7).

При pH $> 8,5$ происходит ионизация обеих групп БФА, образуется еще более растворимая в воде и подвижная форма, содержание которой при pH 8,7 составляет около 3 %. Наличие более

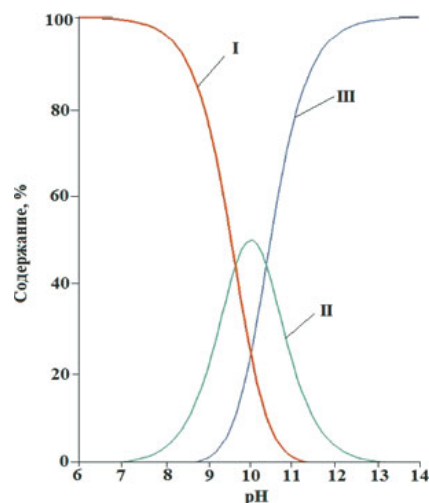


Рис. 7. Содержание форм БФА (рассчитано с помощью программы MarvinSketch вер. 22.6) в растворе при различных значениях pH: I — молекулярная форма; II — ионная форма (ионизация одной OH-группы); III — ионная форма (ионизация двух OH-групп)

Fig. 7. The content of BPA forms (calculated using the MarvinSketch program ver. 22.6) in solution at different pH values: I — molecular form; II — ionic form (ionization of one OH group); III — ionic form (ionization of two OH groups)

подвижных форм позволяет БФА мигрировать вместе с дождевыми водами в более глубокие слои грунтов с образованием зоны максимальных концентраций на глубине 50 см. Дальнейшее проникновение в глубину осложняется наличием монолитных слоев мела с низкой проницаемостью. Ранее установлено, что уже в кислых почвах (pH 4,8 – 5,4) БФА, в отличие от других эндокринных ксенобиотиков (октилфенол, 17-β-эстрадиол), характеризуется обратимой адсорбцией в слое 0 – 90 см [22]. При этом десорбция протекает с достаточно высокой эффективностью, что создает угрозу проникновения БФА в грунтовые воды.

Две точки отбора проб (№ 6 и 7) вблизи закрытого полигона ТКО «Каскад» находятся на расстоянии более 4 км друг от друга и характеризуются разным типом почв (см. табл. 1). Точка № 6 к северу от полигона характеризуется аномально высокой загрязненностью БФА, концентрации которого достигают 29,84 мкг/кг на глубине 20 см (рис. 8).

В целом распределение БФА такое же, как и в остальных грунтах, характеризующихся приблизительно нейтральной или слабокислой реакцией среды. Анализы проб почв в точке № 7 с южной стороны полигона показали загрязненность почв примерно в 3 раза более низкую. Возможно, переносу микропластиков мешают густые лесополосы к югу от точки замера. Это единственная точка, в которой на глубине 100 см обнаружены концен-

трации БФА, позволяющие провести количественную оценку.

Заключение

Сочетание методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС), включающее предварительное концентрирование на сорбенте с молекулярными отпечатками БФА, успешно применено для анализа загрязненности почв различных типов. Предел обнаружения БФА составил 0,07 мкг/кг (в пересчете на сухую почву), диапазон линейности градуировочного графика — 0,3 – 35 мкг/кг ($r^2 = 0,995$). С применением разработанного способа исследовано распределение БФА по профилю почвы до глубины 1 м. Установлено, что существенное влияние на миграцию БФА по почвенному профилю оказывает значение рН. Разработанная схема может быть применена для целевого скрининга и мониторинга содержания БФА в почвенных горизонтах в зависимости от типов почв, метеорологических условий (количества осадков, годового режима температур), а также загрязнения территории (наличия несанкционированных свалок, полигонов ТКО, очистных сооружений вблизи точки отбора).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Barboza L. G. A., Cunha S. C., Monteiro C., et al. Bisphenol A and its analogs in muscle and liver of fish from the North East Atlantic Ocean in relation to microplastic contamination. Exposure and risk to human consumers / *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 393. 122419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122419
2. Teuten E. L., Saquing J. M., Knappe D. R. U., et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife / *Phil. Trans. R. Soc. B.* 2009. Vol. 364. N 1526. P. 2027 – 2045. DOI: 10.1098/rstb.2008.0284
3. Zaborowska M., Wyszowska J., Borowik A. Soil Microbiome Response to Contamination with Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S / *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21. N 10. 3529. DOI: 10.3390/ijms21103529
4. Dueñas-Moreno J., Mora A., Cervantes-Avilés P., Mahlknecht J. Groundwater contamination pathways of phthalates and bisphenol A: origin, characteristics, transport, and fate — A review / *Environ. Int.* 2022. Vol. 170. 107550. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107550
5. Michałowicz J. Bisphenol A — Sources, toxicity and biotransformation / *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2014. Vol. 37. N 2. P. 738 – 758. DOI: 10.1016/j.etap.2014.02.003
6. Kinney C. A., Furlong E. T., Kolpin D. W., et al. Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure / *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. N 6. P. 1863 – 1870. DOI: 10.1021/es702304c
7. Gibson R., Durán-Álvarez J., León Estrada K., et al. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico / *Chemosphere.* 2010. Vol. 81. N 11. P. 1437 – 1445. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.09.006
8. Huang D. Y., Zhao H. Q., Liu C. P., Sun C. X. Characteristics, sources, and transport of tetrabromobisphenol A and bisphenol A in soils from a typical e-waste recycling area in South China / *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2014. Vol. 21. N 9. P. 5818 – 5826. DOI: 10.1007/s11356-014-2535-2

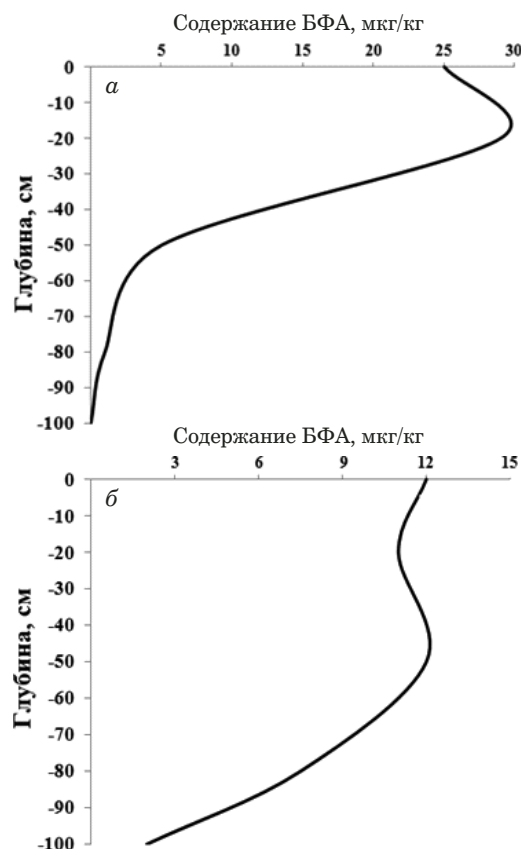


Рис. 8. Распределение БФА по профилю почв вблизи закрытого полигона ТКО «Каскад»: а — в точке № 6 (к северу от полигона); б — в точке № 7 (к югу от полигона)

Fig. 8. Distribution of BFA in soil profile near the closed landfill at points No. 6 (a — to the north of the landfill) and No. 7 (b — to the south of the landfill)

9. Lin Z., Wang L., Jia Y., et al. A study on environmental bisphenol a pollution in plastics industry areas / *Water, Air, Soil Pollut.* 2017. Vol. 228. 98. DOI: 10.1007/s11270-017-3277-9
10. Guan T., Sun Y., Zhang T., et al. Simultaneous determination of bisphenol A and its halogenated analogues in soil by fluorescence polarization assay / *J. Soils Sediments.* 2017. Vol. 18. N 3. P. 845 – 851. DOI: 10.1007/s11368-017-1787-0
11. Lu Y. C., Xiao W. W., Wang J. Y., Xiong X. H. Rapid isolation and determination of bisphenol A in complicated matrices by magnetic molecularly imprinted electrochemical sensing / *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. Vol. 413. N 2. P. 389 – 401. DOI: 10.1007/s00216-020-03006-8
12. Xu Y., Hu A., Li Y., et al. Determination and occurrence of bisphenol A and thirteen structural analogs in soil / *Chemosphere.* 2021. Vol. 277. 130232. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130232
13. Valdez C. A., Leif R. N., Hok S. Carbene-based difluoromethylation of bisphenols: application to the instantaneous tagging of bisphenol a in spiked soil for its detection and identification by electron ionization gas chromatography-mass spectrometry / *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. 17360. DOI: 10.1038/s41598-019-53735-9
14. Abril C., Santos J. L., Malvar J. L., et al. Determination of perfluorinated compounds, bisphenol A, anionic surfactants and personal care products in digested sludge, compost and soil by liquid-chromatography-tandem mass spectrometry / *J. Chromatogr. A.* 2018. Vol. 1576. P. 34 – 41. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.09.028
15. Sánchez-Brunete C., Miguel E., Tadeo J. L. Determination of tetrabromobisphenol-A, tetrachlorobisphenol-A and bisphenol-A in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chroma-

- tography — mass spectrometry / *J. Chromatog. A.* 2009. Vol. 1216. N 29. P. 5497 – 5503.
DOI: 10.1016/j.chroma.2009.05.065
16. **Gubin A. S., Kushnir A. A., Sukhanov P. T.** Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone (part 2) / *Sorb. Khromatogr. Prots.* 2022. Vol. 22. N 3. P. 274 – 283 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9334
 17. **Gubin A. S., Kushnir A. A., Sukhanov P. T.** Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone / *Sorb. Khromatogr. Prots.* 2021. Vol. 21. N 3. P. 326 – 335 [in Russian]. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3466
 18. **Kotowska U., Kapelewska J., Sturgulewska J.** Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS / *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014. Vol. 21. N 1. P. 660 – 673.
DOI: 10.1007/s11356-013-1904-6
 19. **Van Rijn J. A., Guijt M. C., Bouwman E., Drent E.** Selective O-allylation of bisphenol A: toward a chloride-free route for epoxy resins / *Appl. Organomet. Chem.* 2010. Vol. 25. N 3. P. 207 – 211. DOI: 10.1002/aoc.1743
 20. **Sereda L. O., Yablonskikh L. A., Kurolap S. A.** Evaluation of the ecological and geochemical state of the soil cover of the urban district of the city of Voronezh / *Vestn. Voronezh. Gos. Univ. Ser. Geogr. Geoekol.* 2015. N 4. P. 59 – 65 [in Russian].
 21. **Chouhan S., Yadav S. K., Prakash J., Singh S. P.** Effect of Bisphenol A on human health and its degradation by microorganisms: a review / *Ann. Microbiol.* 2014. Vol. 64. P. 13 – 21. DOI: 10.1007/s13213-013-0649-2
 22. **Loffredo E., Senesi N.** Fate of anthropogenic organic pollutants in soils with emphasis on adsorption/desorption processes of endocrine disruptor compounds / *Pure Appl. Chem.* 2006. Vol. 78. N 5. P. 947 – 961. DOI: 10.1351/pac200678050947

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-23-34>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И АЭРОЗОЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

© Актам Тошкuvatович Халманов^{1*}, Нодира Тошкuvatова²

¹ Самаркандский государственный университет архитектуры и строительства им. М. Улугбека, Узбекистан, 140147, Самарканд, ул. Лолазор, д. 70; *e-mail: a-xalmanov@umail.uz

² Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова, Узбекистан, 140104, Самарканд, Университетский бульвар, д. 15.

Статья поступила 22 декабря 2022 г. Поступила после доработки 14 марта 2023 г. Принята к публикации 23 марта 2023 г.

Работа посвящена развитию высокочувствительных методов лазерной аналитической спектроскопии. Лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия в вакууме использована для изучения распределения примесей натрия и кальция в алюминиевых пробах. С помощью атомно-ионизационной спектроскопии с различными атомизаторами атмосферного давления (пламя, графитовая печь, система «стержень – пламя») провели определение Au, Pt, Fe, Co, Ni, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li, Na, Cs, Al в образцах ацетона, фосфорной кислоты, фторидов натрия и аммония, арсенида галлия, кремния, нитрата серебра, горных пород, речной и питьевой воды. Изучены механизмы ионизации определяемых элементов в зависимости от используемых схем возбуждения, что позволило повысить чувствительность и селективность определения. Установлено, что в графитовой печи преобладает столкновительная ионизация, однако при возбуждении атомов Au, Ag и Yb в автоионизационные состояния доминирующим процессом становится фотоионизация. Изучено распределение по размерам частиц аэрозолей, образующихся при действии мощного лазерного излучения на поверхность твердой пробы. Установлена зависимость абсолютной концентрации частиц аэрозоля от их размера. Показано, что максимальное число частиц наблюдается для каждого аэрозоля при определенном их диаметре. Методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии измерены коэффициенты и эффективности экстинкции аэрозолей.

Ключевые слова: атомизация; схема возбуждения; лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия; атомно-ионизационная спектроскопия; аэрозоли; внутрирезонаторная лазерная спектроскопия; коэффициент экстинкции; эффективность экстинкции.

MODERN METHODS FOR IDENTIFICATION OF ATOMS, MOLECULES, AND AEROSOLS IN VARIOUS OBJECTS

© Aktam T. Khalmanov,^{1*} Nodira Toshkuvatova²

¹ Samarkand M. Ulugbek State University of Architecture and Construction, 70, ul. Lolazor, Samarkand, 140147, Uzbekistan; *e-mail: a-xalmanov@umail.uz

² Samarkand Sh. Rashidov State University, 15, Universitetsky boulevard, Samarkand, 140104, Uzbekistan.

Received December 22, 2022. Revised March 14, 2023. Accepted March 23, 2023.

The study is aimed at developing highly sensitive methods of laser analytical spectroscopy. The physical mechanisms of forming useful signals (selective ionization signal and cavity ring-down signal) were identified that provided registration of parameters of atomic and aerosol systems in the intensive pulsed laser field. High-sensitive laser methods of laser resonance ionization spectroscopy in vacuum, laser-enhanced ionization spectrometry in flame, and cavity ringdown laser absorption spectroscopy (CRLAS) are used for the determination of ultra-small concentrations of atoms in different phase states of the substance. Samples of aqueous standard solutions and solid metals of s (Li, K, Na, Ca, Cs), p (Al, In), d (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Zn, Hg), f (Yb) elements, aluminum alloys, especially pure solvents, crystals (NH₄F, NaF), semi-conductor materials (GaAs, Si) and various aerosols of salts (NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl AgNO₃), chemicals, organic dyes, alloys, soils and rocks were studied. The new mechanisms of getting free particles are revealed and new methods increasing the efficiency of atomization, selective ionization and excitation of atoms in systems “flame,” “rod – flame,” in atomizer “graphite – furnace” are proposed. The particle size distribution of aerosols formed under the impact of high-power laser radiation on the surface of a solid sample has been studied. The dependence of the absolute concentration of aerosol particles on their size has been determined. Aerosol extinction coefficients and extinction efficiency have been measured using intracavity laser spectroscopy. For the first time new parameters of aerosols are revealed by physical and chemical properties of aerosol plumes from solid surfaces and aerosols of salt of metals and

organic aerosols. Methods of additives and calibration curve were used to examine the effects of the matrix on the analytical signal of the studied atoms.

Keywords: atomization; excitation scheme; laser resonance ionization spectroscopy (RIS); laser-enhanced ionization spectrometry (LEI); aerosols; cavity-ringdown laser absorption spectrometry (CRLAS); extinction coefficient; extinction efficiency.

Введение

На сегодняшний день разработка новых аналитических методов определения ультрамалых содержаний элементов в различных объектах важна для развития многих направлений науки и техники. Для решения ряда аналитических задач необходимо контролировать содержание элементов на уровне $10^{-8} - 10^{-11} \%$ [1 – 6].

Такие высокочувствительные методы, как лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия (РИС) в вакууме [1 – 4, 7 – 9], лазерная атомно-ионизационная спектрометрия (АИС) в пламени [5 – 7, 9 – 13] и внутрирезонаторная лазерно-абсорбционная спектроскопия (ВРЛС) [10, 14 – 18], в настоящее время используют как для определения ультрамалых содержаний элементов, так и для исследования процессов возбуждения и ионизации атомов [13, 17, 18], изучения оптических свойств различных аэрозолей и высоковозбужденных состояний многоэлектронных атомов.

Методы РИС и АИС отличаются высокой чувствительностью в связи с эффективным подавлением потерь, связанных с рассеянием лазерного излучения и излучением атомизатора. Атомно-ионизационный метод (рис. 1) основан на селективном возбуждении свободных атомов определяемого элемента в высоколежащие электронные состояния излучением одного или нескольких (ступенчатое возбуждение через промежуточные уровни) лазеров и ионизации возбужденных атомов с последующей регистрацией образующихся заряженных частиц.

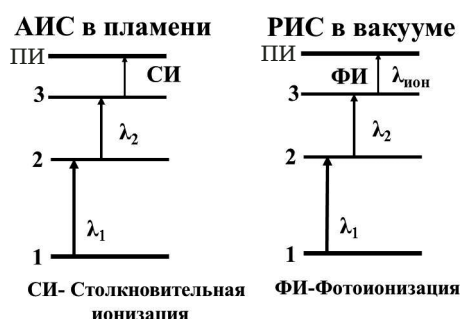


Рис. 1. Схема возбуждения атомов в методах АИС и РИС (ПИ — потенциал ионизации, ФИ — фотоионизация, СИ — столкновительная ионизация)

Fig. 1. Excitation schemes for laser ionization spectroscopy in flame and in vacuum (IP — ionization potential, PhI — collisional ionization, PhI — photoionization)

Особый интерес в последнее время приобретают исследования оптических свойств различных аэрозолей методом ВРЛС. В работах [3 – 6, 9, 13, 15 – 19] приведены схемы экспериментальных установок для методов РИС, АИС и ВРЛС наряду с описаниями методов направленного термического испарения исследуемых веществ в вакууме, процессов испарения и атомизации пробы в различных атомизаторах (пламя, стержень – пламя, графитовая печь) и при лазерном пробоотборе, а также механизмов ионизации атомов (фото- и столкновительная ионизация).

Применение метода лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания (ЛСВРЗ) [14] для изучения свойств аэрозолей описано в работах [15 – 17]. В данном методе необходимо определение двух параметров — входной (I_0) и выходной (I) интенсивности света:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{tc}{L}[(1-R) + \sigma_e L]\right), \quad (1)$$

где τ_0 — время задержки пустого резонатора; τ_1 — время задержки заполненного резонатора с рассеивающей пробой; R — коэффициент отражения зеркала; t — время полного пути лазерного импульса; L — длина поглощения или рассеяния среды; σ_e — коэффициент экстинкции среды; c — скорость света. Коэффициент экстинкции среды для измеренного времени затухания (пустой резонатор и резонатор с рассеивающей пробой) выражается следующим образом:

$$\sigma_e = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (2)$$

Рассеяние в каждом случае зависит от отношения диаметра частицы d к длине волны излучения λ , которое обозначают, как параметр α :

$$\alpha = \pi d / \lambda. \quad (3)$$

Материалы внутри резонатора влияют на задержку времени:

$$I = I_0 \exp(-t/t_c), \quad (4)$$

где t_c — характеристическое время жизни лазерного импульса в оптическом резонаторе. Для

сферических частиц выражение для коэффициента экстинкции принимает следующий вид:

$$\sigma_e = NQ_{ext}\pi d^2/4, \quad (5)$$

где Q_{ext} — эффективность экстинкции.

Актуальность и востребованность данной работы связаны с использованием новых фотоионизационных и столкновительных схем возбуждения известных состояний исследуемых атомов, проведением теоретических расчетов и регистрацией спектров тяжелых атомов, выявлением эффективной динамики и типов физических процессов с участием возбужденных атомов и молекул, изучением кинетики сигналов в зависимости от технических характеристик экспериментальной установки и параметров атомов и молекул, установлением новых морфологических и оптических свойств аэрозольных частиц, не имеющих квантовых состояний, определением ультрамалых концентраций атомов и аэрозолей.

Экспериментальная часть

Блок-схема установки для измерения коэффициента экстинкции атмосферных аэрозольных частиц приведена на рис. 2. Излучение двухобъемного азотного лазера ($\lambda = 337,1$ нм, $\tau = 8$ нс, $E = 10$ мДж) использовали для накачки лазера на красителях (ЛК). Энергия импульсов ЛК на генераторе и усилителе составляла около 10 и около 100 мкДж соответственно, ширина линии генерации — 1 см^{-1} . Для регистрации сигнала затухания использовали фотоумножитель ФЭУ-79, выпрямитель стабилизированный ВС-22, осциллограф С1-70, цифровой осциллограф TDS 2022B, генератор чистого воздуха и персональный компьютер. Запуск развертки осциллографа осуществляется сигналом с фотодиода, на который отводится часть излучения азотного лазера. Внутрирезонаторные зеркала были расположены в концах резонатора — медной трубки длиной 65 см. Сигнал фотоумножителя подавали на цифровой осциллограф (Tektronix TDS 2022B) и персональный компьютер.

Высоковозбужденные состояния s -(Na, Ca), p -(Al, In), d -(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Pt, Hg, Cd, Zn) и f -(Yb) элементов исследовали в различных атомизаторах. Универсальный лазерный фотоионизационный спектрометр с термической атомизацией пробы в вакууме и атомизацией в пламени использовали для определения локального распределения атомов Na и Ca в алюминиевых сплавах. Излучение двухобъемного азотного лазера использовали для накачки перестраиваемых ЛК, энергия импульсов которых на первой и второй ступенях составляла около 10 и около 100 мкДж соответственно. В вакуумной камере

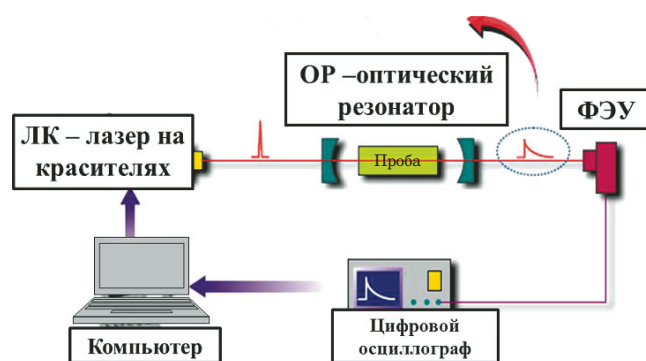


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки

Fig. 2. Block diagram of the experimental setup

располагались атомизатор и вторичный электронный умножитель (ВЭУ). Пересечение атомного пучка с лазерными лучами происходило в центре вакуумной камеры в области между двумя электродами, на которые подавали высоковольтный ионизирующий электрический импульс. Фотоионизационный сигнал после ВЭУ и предусилителя поступал на вход стробинтегратора и затем на самописец. Одновременно лазерные лучи направляли в пламя для селективного ступенчатого возбуждения атомов пробы. Возбужденные атомы ионизировались при столкновениях с частицами пламени, образовавшиеся ионы собирались в коллекторе, после усиления сигнал подавали на стробинтегратор и регистрировали цифровым вольтметром. В качестве атомизатора служила щелевая горелка. Пробы помещали в тигель, который служил источником коллимированного атомного пучка. Тигель длиной 35 мм и диаметром 4 мм изготавливали из спектрально чистого графита. Полное описание спектрометра приведено в работе [9].

Обсуждение результатов

Изучение распределения примесей Na и Ca в алюминиевых пробах. Были реализованы двухступенчатые схемы возбуждения атомов Ca ($\lambda_1 = 422,67$ нм, $\lambda_2 = 399,2$ нм для вакуума, $\lambda_2 = 518,9$ нм для пламени) и Na ($\lambda_1 = 589,9$ нм, $\lambda_2 = 418,7$ нм для вакуума, $\lambda_2 = 568,8$ нм для пламени).

Ионизационный сигнал натрия в пламени пропан – бутан – воздух достигает максимального значения при соотношении горючий газ – окислитель (л/мин) 0,44:3,8. Ионизационный сигнал кальция при изменении соотношения расходов газов в пламени ацетилен – воздух сильно не меняется. Методом «введено – найдено» установлено, что при массовом отношении основа:определяемый элемент (мкг/мл) 10:0,1 имеет место подавление сигналов Ca и Na в растворе алюминия, которое исчезает лишь при разбавлении рас-

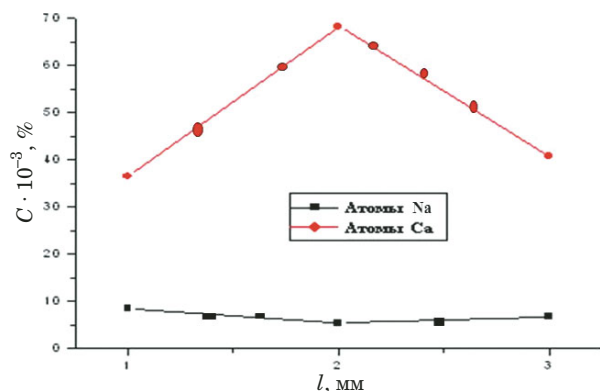


Рис. 3. Зависимость концентраций Ca и Na от глубины образца

Fig. 3. In depth dependence of Ca and Na concentrations

творов более чем в 100 раз. Алюминий является достаточно трудноатомизируемым элементом, поэтому его влияние невозможно устранить повышением температуры. Установлено, что при уменьшении концентрации основы до 0,05 мкг/мл коэффициент подавления стремится к единице.

При изучении локального распределения Na и Ca в образцах алюминия анализировали 11 алюминиевых пластин толщиной $d = 5$ мм, длиной $l = 50$ мм и шириной $a = 20$ мм. Для пробоотбора пластины, помещаемые в бокс, были просверлены в трех различных точках до глубины 1, 2 и 3 мм. Затем графитовый тигель, заправленный измельченной пробой массой 1 мг, вставляли в атомизатор, после чего вакуумную камеру откачивали до остаточного давления 10^{-5} Па. Используя пучок атомов Ca и Na от реперной печи, излучение ЛК настраивали в резонанс с выбранными переходами. После этого включали атомизатор, поэтапно повышая температуру до 1900 °С, и выводили ионный сигнал на самописец. Зависимость концентраций Ca и Na от глубины образца приведена на рис. 3. Видно, что распределение примесей натрия по объему образца примерно однородно и составляет около 10^{-3} %. Распределение кальция оказалось неравномерным, причем в отдельных участках образца концентрация достигала 10^{-2} % и более.

Определение элементов методом лазерной атомно-ионизационной спектроскопии с различными атомизаторами атмосферного давления. Известно, что чувствительность и селективность метода АИС зависят от используемых схем возбуждения [7]. При возбуждении и ионизации исследуемых атомов необходимо учесть количество и характеристики используемых перестраиваемых лазеров и значение потенциала ионизации исследуемых атомов, а также все влияющие факторы (спектральные, ионизационные и хими-

ческие); следует выбрать оптимальные расходы горючего газа и окислителя для пламени и оптимальную температуру графитового стержня для электротермического атомизатора (ЭТА) и использовать режим насыщения переходов.

Мы использовали несколько типов схем возбуждения: двухступенчатое возбуждение из основного или возбужденного состояния и трехступенчатое возбуждение из основного состояния.

Предварительные эксперименты для эффективной атомизации и ионизации атомов Au, Pt, Fe, Co, Ni, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li, Na, Cs, Al были выполнены в пламени ацетилен – воздух. Мы исследовали зависимости ионизационных сигналов элементов от расхода горючего газа и окислителя для разных типов пламени. На рис. 4 представлены данные зависимости для атомов Al, Na, Pt и Cs. Для остальных исследуемых элементов (Au, Fe, Co, Ni, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li) выбрано пламя ацетилен – воздух. Для оценки предела обнаружения Au, Pt, Fe, Co, Ag, Mn, Cr, Yb, In, Li, Na, Cs, Al при использовании атомизатора стержень – пламя и ЭТА построены градуировочные графики в диапазоне концентраций 10 пг/мл — 1 мг/мл. При оптимальных условиях детектирования для каждого элемента были получены градуировочные графики, линейные во всей исследованной области концентраций (в пределах 6 – 8 порядков). Относительное стандартное отклонение не превышало 0,05 для всех экспериментов в системах стержень – пламя, пламя и графитовая печь.

Для улучшения испарения и атомизации, а также уменьшения пределов обнаружения мы использовали электротермический атомизатор — графитовую печь. Результаты определения Au, Yb, Li, Ag, Pt и In в водных растворах приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что столкновительный механизм ионизации является доминирующим. Для многих элементов в графитовых печах чувствительность определения в 100 – 1000 раз выше, чем в пламени. Причина тому — более длительное время пребывания атомов в исследуемом объеме и возможность достижения больших температур атомизации. Показано, что максимальный сигнал наблюдается для атомов In при переходе $5p^2P_{3/2} \rightarrow 6s^2S_{3/2} \rightarrow 8p^2P_{1/2}$ и для атомов Li, Na, Ag, Au, Pt при переходе $(n)s \rightarrow (m)p \rightarrow (k)d$ (рис. 5).

Экспериментально достигнутые пределы обнаружения оказались примерно на порядок, а для некоторых элементов — на несколько порядков выше расчетных, что требует дополнительных исследований. Тем не менее полученные ПО всех исследованных элементов на порядок и более ниже, чем достигнутые другими атомно-спектральными методами.

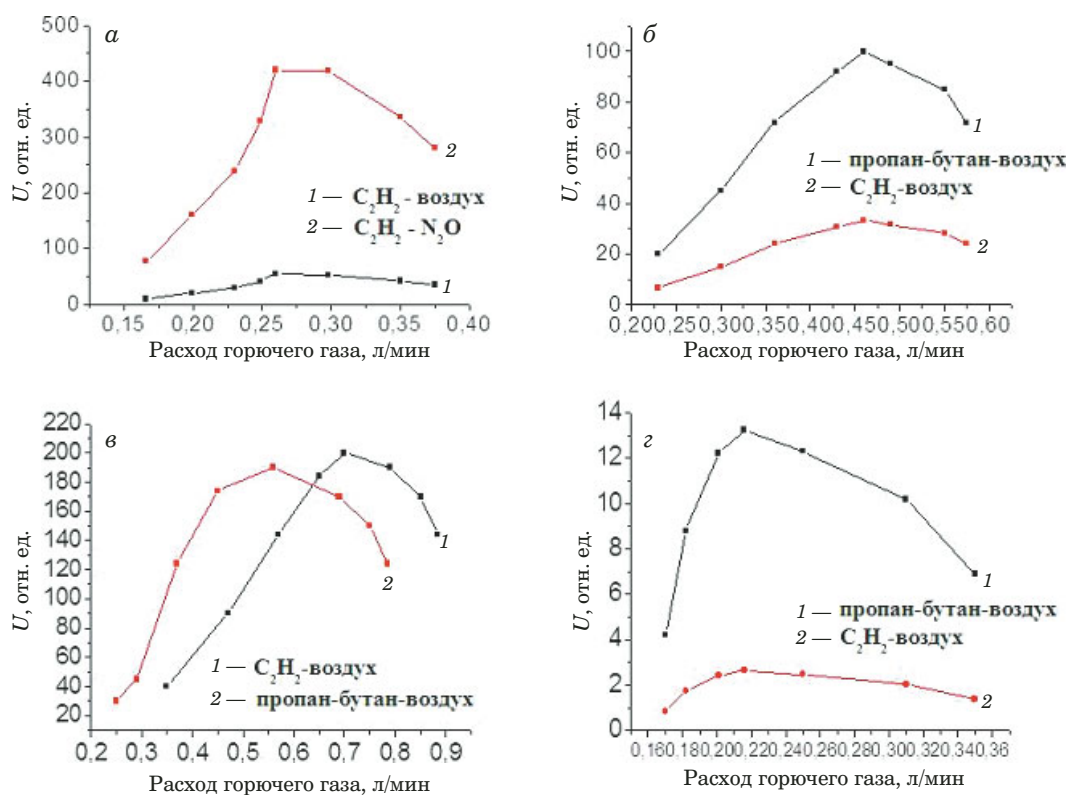


Рис. 4. Зависимость ионизационного сигнала Al (а), Na (б), Pt (в), Cs (г) от расхода горючего газа (расход воздуха — 1,9; 3,8; 4,4; 6,6 л/мин соответственно)

Fig. 4. Dependence of the ionization signal of Al (a), Na (b), Pt (c), Cs (d) on the fuel gas flow rate (air flow rate — 1.9; 3.8; 4.4; 6.6 liters/min, respectively)

Мы изучили зависимости амплитуды сигнала ионизации от энергии излучения лазера на красителях: для Au и Pt они приведены на рис. 6. Были использованы двухступенчатые схемы возбуждения: $\lambda_1 = 267,6$ нм и $\lambda_2 = 294,0$ нм для Au, $\lambda_1 = 266$ нм и $\lambda_2 = 292,9$ нм для Pt в атомизаторе

стержень – пламя. Диаметр лазерного пучка составлял примерно 2 мм. Насыщение ионизационного сигнала наблюдалось для атомов Au и Pt при использовании одноступенчатого возбуждения (700 кВт/см² для длительности лазерного импульса 10 нс).

Таблица 1. Результаты определения Li, In, Au, Ag, Pt, Yb в водных растворах атомно-ионизационным методом с использованием графитовой печи в качестве атомизатора

Table 1. Results of the determination of Li, In, Au, Ag, Pt, Yb in aqueous solutions by atomic ionization method using graphite furnace atomizer

Элемент	Длина волны возбуждения, $\lambda_{\text{возб}}$, нм			Температура атомизатора, $t_{\text{ат}}$, °C	Механизм ионизации	Разница энергий $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, нг/мл	
	λ_1	λ_2	λ_3				Полученный экспериментально	Теоретический
Li	670	610	—	2300	СИ	1,49	0,006	0,002
In	451	571	—	2400	СИ	0,59	0,008	0,03
Au	267	294	—	2400	СИ	0,42	5	0,05
	267	306,5	—	2400	СИ	0,66	5	0,05
	267	406,7	643,1	2400	ФИ	АС	10	0,05
Ag	328	282	—	2300	ФИ	АС	0,20	0,03
Pt	266	292	—	2400	СИ	0,06	50	0,04
Yb	555	581	581	2700	ФИ	АС	10	0,03

Примечание. СИ — столкновительная ионизация, ПИ — потенциал ионизации атома, ФИ — фотоионизация, АС — автоионизационное состояние.

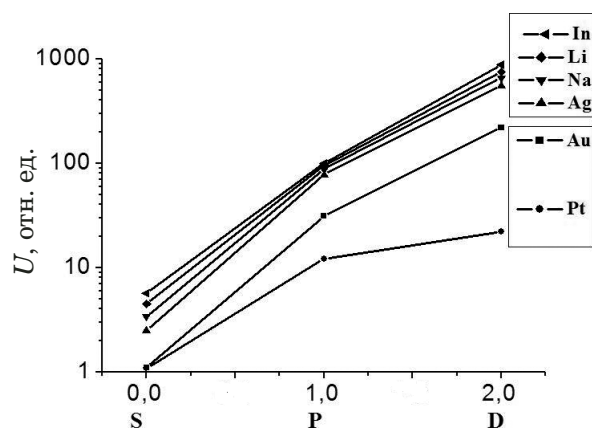


Рис. 5. Зависимость интенсивности ионизационных сигналов от орбитального момента

Fig. 5. Dependence of the intensity of ionization signals on the orbital angular momentum

Перестраивая длину волны второго лазера в диапазоне 250 – 340 нм, наблюдали несколько пиков, соответствующих высоковозбужденным ридберговским состояниям (РС) атомов Au, Pt и Ag [6, 14]. Результаты, приведенные в табл. 2 – 4, показывают, что разность между потенциалом ионизации и энергией возбужденного состояния очень мала, а скорость ионизации очень высока, что позволило эффективно ионизировать атомы в течение лазерного импульса. Эти состояния соответствуют основным квантовым числам до $n = 8$ и $n = 9$, и амплитуды сигналов ионизации атомов Au при двухступенчатом возбуждении оказываются приблизительно в 1000 раз больше, чем при одноступенчатом (рис. 7).

Таблица 2. Схемы возбуждения атома Au и пределы обнаружения в водных растворах

Table 2. Excitation transitions for Au and detection limit in aqueous solutions

Длина волны возбуждения, нм	Верхний уровень	Нижний уровень	Разница энергий, $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, нг/мл	
				Тип атомизатора	
				Стержень – пламя	Графитовая печь
$\lambda_1 = 274,8$ $\lambda_2 = 448,8$	$5d^9 6s 6p \ ^4F_{7/2}$ $5d^9 6s 7s \ ^2D_{5/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	1,96	$>50 \pm 4$	$0,50 \pm 0,4$
$\lambda_1 = 264,1$ $\lambda_2 = 460,7$	$5d^9 6s 6p \ ^4P_{3/2}$ $5d^9 6s 7s \ ^2D_{5/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	1,76	$>50 \pm 4$	$0,50 \pm 0,4$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 583,7$ $\lambda_3 = 447,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} 7s \ ^2S_{1/2}$ AC	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	AC	$0,9 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,001$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 406,7$ $\lambda_3 = 587,0$ $\lambda_3 = 596,0$ $\lambda_3 = 643,1$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} \ 6d \ ^2D_{3/2}$ AC AC AC	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	AC	$0,09 \pm 0,004$	$0,009 \pm 0,0004$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 332,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} \ 7d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,96	$10 \pm 0,6$	$0,1 \pm 0,06$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 306,5$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} \ 8d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,66	$0,05 \pm 0,004$	$0,005 \pm 0,0003$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 294,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} \ 9d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,46	$0,05 \pm 0,003$	$0,005 \pm 0,0003$
$\lambda_1 = 267,6$ $\lambda_2 = 278,0$	$5d^9 6s 6p \ ^2P_{3/2}$ $5d^{10} \ 13d \ ^2D_{3/2}$	$5d^{10} 6s \ ^2S_{1/2}$	0,01	$27 \pm 1,5$	$0,27 \pm 0,15$

Таблица 3. Схемы возбуждения атома Pt и пределы обнаружения в водных растворах

Table 3. Excitation transitions for Pt and limit of detection in aqueous solutions

Длина волны возбуждения, нм	Верхний уровень	Нижний уровень	Разница энергий, $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, нг/мл	
				Тип атомизатора	
				Стержень – пламя	Графитовая печь
$\lambda_1 = 270,2$ $\lambda_2 = 452,1$	$5d^9 6p \ ^3D_3$ $5d^8 6s 7s \ ^9I_4$	$5d^9 6s \ ^1D_2$	1,5	$2,0 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,01$
$\lambda_1 = 292,9$ $\lambda_2 = 539,0$	$5d^9 6p \ ^3F_3$ $5d^9 7s \ ^1D_2$	$5d^9 6s \ ^3D_3$	2,5	$8,0 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,04$
$\lambda_1 = 265,9$ $\lambda_2 = 292,9$	$5d^9 6p \ ^3F_4$ $5d^9 6p \ ^3F_5$	$5d^9 6s \ ^3D_3$ $5d^9 6s \ ^3D_3$	0,08	$0,50 \pm 0,02$	$0,050 \pm 0,002$

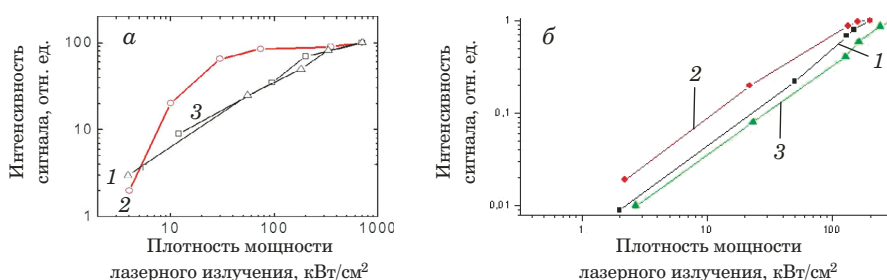


Рис. 6. Зависимость интенсивности ионизационного сигнала от плотности мощности лазерного излучения для атомов Au (а) и Pt (б): 1 — одноступенчатое возбуждение, λ_1 ; 2 — двухступенчатое возбуждение, λ_1 ; 3 — двухступенчатое возбуждение, λ_2

Fig. 6. Dependence of the intensity of ionization signals on the power density of laser radiation for Au (a) and Pt (b) atoms: 1 — one-step excitation, λ_1 ; 2 — two-step excitation, λ_1 ; 3 — two-step excitation, λ_2

Для атомов Ag наблюдаются переходы из $5p^2P_{3/2}$ состояния в автоионизационные состояния при возбуждении излучением с $\lambda_2 = 272,0$ или $282,0$ нм. Из табл. 4 видно, что увеличение селективного ионизационного сигнала было на несколько порядков выше, чем при одноступенчатом возбуждении. Для увеличения чувствительности и селективности атомно-ионизационного определения золота мы также исследовали трехступенчатые схемы возбуждения, включающие перевод в автоионизационные состояния (см. табл. 3). На рис. 8 представлены атомно-ионизационные спектры золота, платины, серебра и железа в области длин волн 200 – 700 нм.

Мы также исследовали схемы возбуждения атомов железа и марганца. Для эффективной атомизации и ионизации атомов предварительные эксперименты были выполнены в пламени ацетилен – воздух (расходы газов составляли 0,3 и 1,8 л/мин соответственно). Расстояние между электродами в пламени составляло 10 мм, анод был заземлен, потенциал катода — $-1,3$ кВ. Для калибровки использовали чистые водные раство-

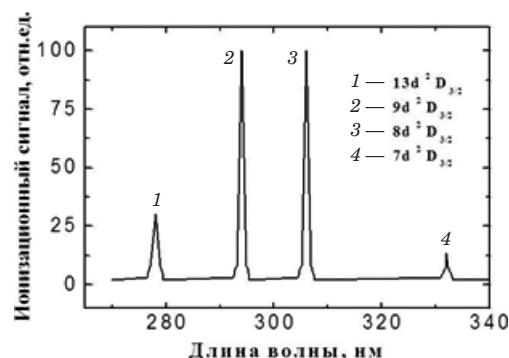


Рис. 7. Атомно-ионизационный спектр золота в диапазоне $\lambda_2 = 250 - 340$ нм ($n = 7 - 13$)

Fig. 7. LEI spectrum of gold in the range $\lambda_2 = 250 - 340$ nm ($n = 7 - 13$)

ры элементов с концентрацией 10 пг/мл – 1 мг/мл.

Атом железа имеет очень большое число близко расположенных энергетических уровней. Для первой ступени возбуждения использовали излучение $\lambda_1 = 298,3$ нм и $\lambda_1 = 296,6$ нм. Для первой ступени возбуждения атома марганца ис-

Таблица 4. Схемы возбуждения атомов Ag и пределы обнаружения в водных растворах

Table 4. Excitation transitions for Ag and detection limit in aqueous solutions

Длина волны возбуждения, нм	Верхний уровень	Нижний уровень	Разница энергий $\Delta E = \text{ПИ} - E_{\text{возб}}$, эВ	Предел обнаружения в водных растворах, пг/мл	
				Тип атомизатора	
				Стержень – пламя	Графитовая печь
$\lambda_1 = 338,3$ $\lambda_2 = 405,5$	$4d^{10}5p \ ^2P_{1/2}$ $4d^{10}6d \ ^2D_{5/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	0,8	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 398,1$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ $4d^{10}8s \ ^2S_{1/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	0,7	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 546,5$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ $4d^{10}5d^2 \ ^2D_{5/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	1,57	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 547,1$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ $4d^{10}5d \ ^2D_{3/2}$	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	1,61	$20,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
$\lambda_1 = 328,1$ $\lambda_2 = 282,0$ $\lambda_2 = 272,0$	$4d^{10}5p \ ^2P_{3/2}$ AC AC	$4d^{10}5s$ $\ ^2S_{1/2}$	AC	$2,0 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,01$

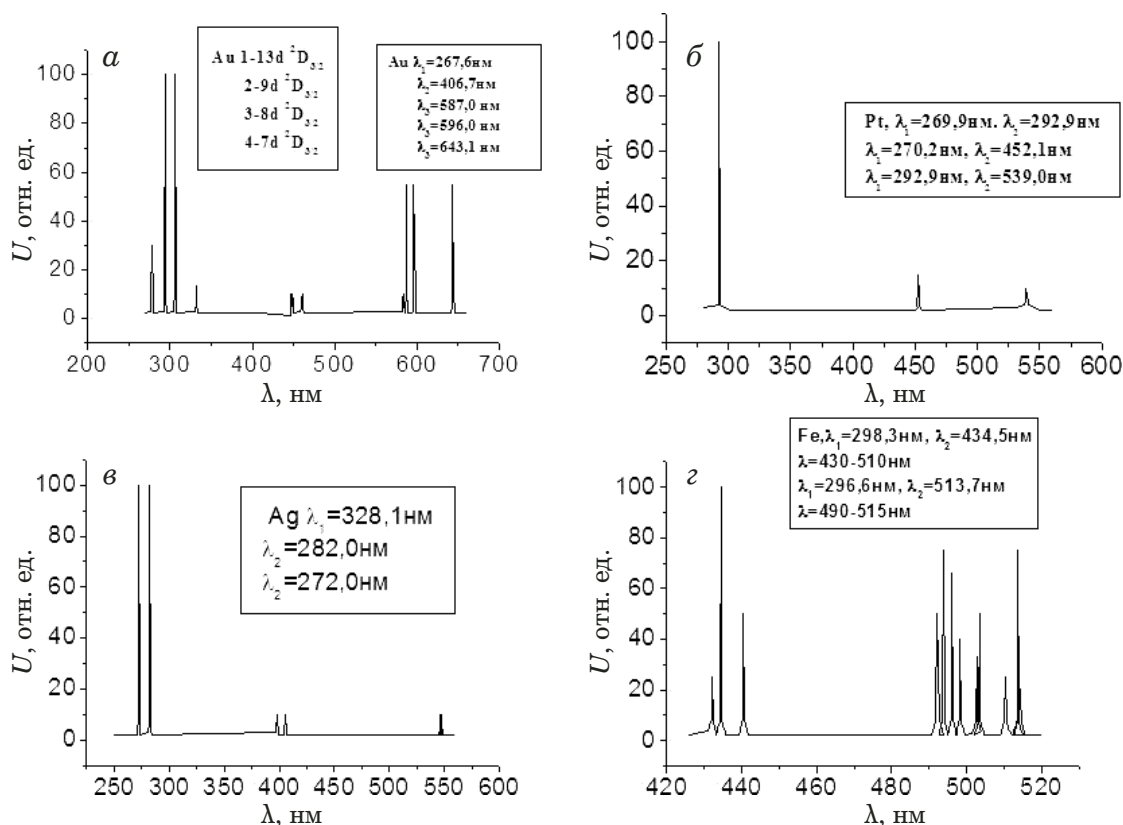


Рис. 8. Атомно-ионизационные спектры золота (а), платины (б), серебра (в) и железа (г) в диапазоне $\lambda_2 = 200 - 700$ нм ($n = 7 - 13$)

Fig. 8. LEI spectra of gold (a), platinum (b), silver (c), and iron (d) in the range $\lambda_2 = 200 - 700$ nm ($n = 7 - 13$)

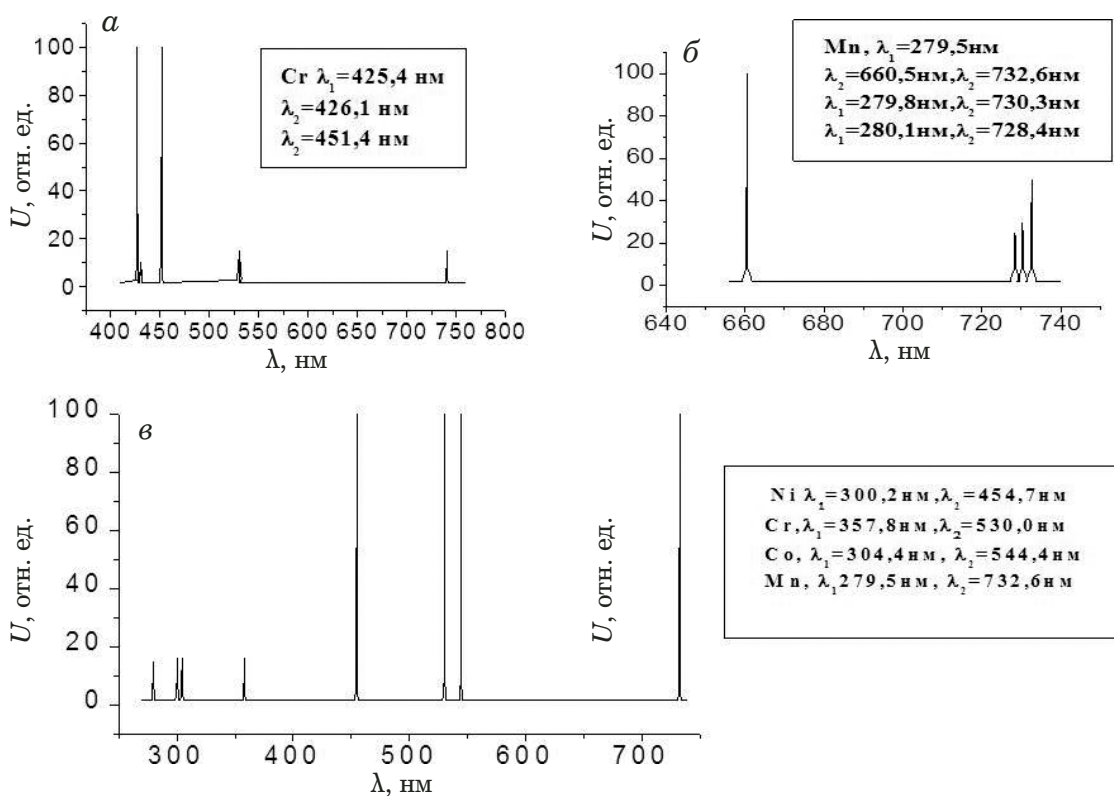


Рис. 9. Атомно-ионизационные спектры хрома (а), марганца (б), никеля, хрома, кобальта, марганца (в) в диапазоне 200 – 700 нм

Fig. 9. LEI spectra of chromium (a), manganese (b), nickel, chromium, cobalt, manganese (c) in the range 200 – 700 nm

пользовали один из ярких резонансных триплетов: $\lambda_1 = 279,5$ нм, 279,83 нм, 280,11 нм. На рис. 9 представлены атомно-ионизационные спектры хрома, марганца, никеля и кобальта в диапазоне 200 – 700 нм. Перестраивая длину волны второго лазера в диапазоне 425 – 735 нм, наблюдали несколько пиков, соответствующих высоковозбужденным ридберговским состояниям атомов Cr, Fe и Mn.

На следующем этапе работы было изучено мешающее влияние основы пробы на селективный ионизационный сигнал ряда элементов при использовании атомизаторов разного типа: электротермическое испарение пробы в вакууме, комбинированный атомизатор стержень – пламя, пневматическое распыление пробы в пламя и графитовая печь (табл. 5).

Исследование свойств аэрозолей. Для исследования аэрозольных факелов, полученных при лазерном испарении твердых проб, были выбраны чистые металлы (Fe, Al, Zn, Ag, Au), сплавы и почвы. Морфологию аэрозольных факелов исследовали как функцию плотности аэрозоля от расстояния. Мощный Nd-YAG лазер фокусировали на исследуемые поверхности при частоте повторения 1,0 Гц. Образованные аэрозоли транспортировали в медленном потоке воздуха ($10 - 12$ см³/с) к счетчику частиц [15, 16]. Измеряли время затухания, соответствующие коэффициенты экстинкции рассчитывали по формуле (2). Результаты представлены в табл. 6. При энергии лазерного импульса 250 мДж, времени задержки 50 мс и расстоянии между линзой и пробой 12 мм наблюдается максимальное значе-

Таблица 5. Влияние основы пробы на аналитический сигнал в различных атомизаторах

Table 5. Effect of the sample matrix on the analytical signal for different atomizers

Матрица	Определяемый элемент	Введено, нг/мл	Найдено по градуировочной зависимости, построенной с использованием водных образцов сравнения, нг/мл	Коэффициент ослабления сигнала по сравнению с водными растворами	Содержание, $\times 10^{-8}$ % (*нг/г)	Тип атомизатора
Ацетон	Li	1,0	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$0,031 \pm 0,002$	П-ПБВ
	Na	1000	1010 ± 50	$1,01 \pm 0,05$	6800 ± 200	СП-АВ
Фосфорная кислота	Li	1,0	$0,49 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,02$	$1,30 \pm 0,9$	СП-АВ
	Na	1000	960 ± 60	$0,96 \pm 0,06$	2200 ± 200	СП-АВ
	Ag	100	90 ± 5	$0,90 \pm 0,05$	<10	СП-АВ
NH ₄ F	Cr	50	53,1	1,06	$70 \pm 5^*$	СП-АВ
	Mn	8	10,5	1,27	$88 \pm 6^*$	СП-АВ
	Ni	100	120	1,2	$56 \pm 4^*$	СП-АВ
	Co	50	60	1,2	<1*	СП-АВ
NaF	Cr	100	66	0,7	$290 \pm 70^*$	СП-АВ
	Mn	100	70	0,75	$40 \pm 22^*$	СП-АВ
	Ni	100	69	0,69	$2200 \pm 400^*$	СП-АВ
	Co	100	65	0,65	<70*	СП-АВ
GaAs	Cr	60	116	1,93	$(43 \pm 2) \cdot 10^4$	СП-АВ
	Fe	1000	1010	1,01	$(16 \pm 1) \cdot 10^5$	СП-АВ
Si	Fe	1000	890	0,9	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^4$	СП-АВ
	Cs	10	11	1,01	$2,2 \pm 0,1$	СП-АВ
AgNO ₃	Au	500	450	0,9	<100	СП-АВ
Горная порода (трапш) 30 г/л	Au	50	41	0,85	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	ГП
	Pt	1000	237	0,237	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$	СП-АВ
Питьевая вода	Cs	1,0	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$	$8 \pm 0,6$	П-ПБВ
	Na	1000	1010 ± 50	$1,01 \pm 0,05$	$60\,000 \pm 3000$	П-ПБВ
	In	20	100 ± 5	$5,0 \pm 0,3$	100 ± 10	П-ПБВ
Речная вода	Cs	10	$10,3 \pm 0,5$	$1,03 \pm 0,05$	40 ± 3	П-ПБВ
	Na	100	90 ± 4	$0,90 \pm 0,04$	$90\,000 \pm 600$	П-ПБВ
	In	20	100 ± 5	$5,0 \pm 0,3$	600 ± 50	П-ПБВ

Примечание. П-ПБВ — пламя пропан – бутан – воздух; СП-АВ — стержень – пламя ацетилен – воздух; ГП — графитовая печь.

ние экстинкции для всех исследованных образцов. Самый высокий коэффициент экстинкции был получен для аэрозолей почвы, а самый низкий — для аэрозолей Al. Исследовали зависимость абсолютной концентрации аэрозольных частиц от их размера при $T = 293$ К. Установлено, что максимальное число аэрозольных частиц наблюдается для каждого аэрозоля при определенном их диаметре: 70 нм — для почв, 60 нм — Ag, 80 нм — Au, 90 нм — латунь, 140 нм — Al, 100 нм — Fe, 120 нм — Zn.

Впервые определены коэффициенты экстинкции различных аэрозолей солей металлов (NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃) и органических красителей (родамин 640 и НИТСИ). Образцы растворяли в деионизованной воде, в случае органических красителей использовали водно-этанольные растворы (1:1). Концентрации растворов солей составляли 20–200 г/л, растворов красителей — 1,0–5 г/л. Диаметр резонатора $d = 10$ см, его длина $L = 80$ см, t_r — время полного пути (туда и обратно) лазерного излучения в резонаторе, $t_r = 2L/c = 5,3$ нс (c — скорость света). Для образования аэрозольных частиц ис-

пользовали пневматические распылители. Все измерения проводили на длинах волн 615 и 635 нм. Результаты исследований для органических красителей представлены в табл. 7.

Показано, что для всех частиц наблюдается максимальное значение эффективности экстинкции на длине волны $\lambda = 615$ нм. Результаты, приведенные в табл. 7, указывают, что эффективность экстинкции зависит от размерного параметра α .

Результаты исследований для непоглощающих аэрозолей, таких как NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, представлены в табл. 8. Впервые получены значения коэффициента и эффективности экстинкции прозрачных аэрозолей солей металлов (NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃) при их импульсном лазерном возбуждении на длинах волн 580–660 нм и 630 нм. Показано, что эффективность экстинкции является функцией показателя преломления: Q возрастает с увеличением n . Максимальные значения Q для прозрачных аэрозолей солей металлов соответствуют минимальному значению размерного параметра α .

Таблица 6. Результаты исследования различных аэрозольных факелов металлов и почвы

Table 6. The results of studying various aerosol plumes of metals and soil

Параметр	Al	Fe	Au	Ag	Zn	Почва
Время затухания пустого резонатора, τ_0 , с	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Время затухания резонатора с пробой, τ_1 , с	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$11,7 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент экстинкции среды, σ , см ⁻¹	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,12 \cdot 10^{-6}$	$24 \cdot 10^{-6}$	$35 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$	$200 \cdot 10^{-6}$

Таблица 7. Результаты исследования аэрозолей органических красителей

Table 7. Results of the studying aerosols of organic dyes

Аэрозоль	Длина волны, нм	Диаметр частиц, d , см	Время затухания резонатора с пробой, τ_1 , с	Время затухания пустого резонатора, τ_0 , с	Концентрация частиц, N , см ⁻³	Эффективность экстинкции, Q	Размерный параметр, α
Родамин 640	615	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$9,74 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	2206	4,1112	1,40
	635	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	64,667	4,001	2,84
НИТСИ	615	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	2109	4,1	1,40
	635	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	101,667	1,915	2,60

Таблица 8. Результаты исследования непоглощающих аэрозолей NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, AgNO₃

Table 8. Results of studying non-absorbent aerosols NaCl, CsCl, NaI, NaF, KCl, and AgNO₃

Параметр	NaF	KCl	NaCl	CsCl	AgNO ₃	NaI
Диаметр частиц, d , нм	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
Время затухания резонатора с пробой, τ_1 , с	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
Время затухания пустого резонатора, τ_0 , с	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$
Концентрация частиц, N , см ⁻³	246,333	96	32	284	223,333	541,333
Эффективность экстинкции, Q	3,579	5,12	3,6664	5,347	2,756	6,199
Размерный параметр, α	4,49	4,49	4,984	3,74	1,99	3,12
Показатель преломления, n	1,34	1,49	1,54	1,64	1,75	1,77

Вторую гармонику ($\lambda = 532$ нм) Nd-YAG лазера использовали для накачки лазера на красителях при частоте повторения 1 кГц ($E = 4$ Вт). Длину волны лазера на красителях перестраивали в диапазоне 575 – 660 нм, но большинство измерений выполняли при $\lambda = 583,5$ нм ($\Delta\nu \approx 1$ см⁻¹, $E = 0,31$ Вт, длительность импульса — 32 нс).

Впервые было исследовано влияние различных аэрозолей на время затухания резонатора. Объектами исследования были ацетон, сигаретный дым, этиловый спирт, пары воды и газовый разряд. Для проведения эксперимента была создана оптическая ячейка с длиной оптического пути 0,8 см. Диаметр резонатора составлял 2 см, его длина — 65 см, $t_r = 2L/c = 4,313$ нс.

Были экспериментально получены коэффициенты экстинкции для всех аэрозолей: $2,06 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для атмосферного воздуха (ЧВ); $2,04 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для паров воды (ПВ); $2,03 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для спирта (ЭС); $2,37 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹ для ацетона (А) и для дыма сигарет (ДС) $4,86 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹ (рис. 10). При этом параметры лазера на красителях составляли: $\lambda = 550,1$ нм, $\nu = 1$ кГц, $P = 0,1$ Вт [20].

При использовании лазера на кумарине 307 ($\lambda = 524$ нм) определяли коэффициент экстинкции атмосферного воздуха, равный $3,3 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹.

Заключение

Востребованность методов лазерной спектроскопии с атомизацией пробы в вакууме и при атмосферном давлении для решения современных аналитических задач обусловлена возможностью достижения ультранизких пределов обнаружения ряда элементов и исследования процессов возбуждения и ионизации атомов. Сочетание ступенчатого лазерного возбуждения атома и атомизации пробы в пламени продемонстрировано для определения элементов в алюминиевых сплавах, полупроводниковых материалах, фторидных материалах для волоконной оптики и других объектах. Мы также использовали комбинированный атомизатор стержень – пламя и графитовую печь: для многих элементов в графитовых печах чувствительность определения в 100 – 1000 раз выше, чем в пламени.

Методом ВРЛС исследованы характеристики различных аэрозолей: распределение частиц по размерам, коэффициенты и эффективности экстинкции. Показана зависимость абсолютной концентрации частиц аэрозоля от их размера.

Благодарности

Авторы выражают признательность О. И. Матвееву за плодотворное сотрудничество и поддержку работы.

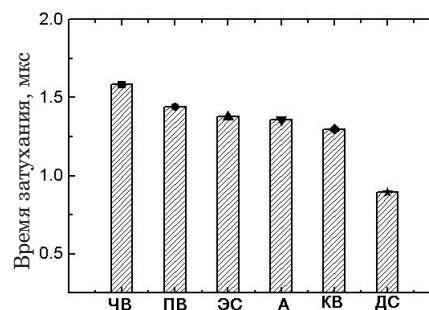


Рис. 10. Зависимость времени затухания резонатора от типа аэрозоля

Fig. 10. Dependence of decay time on the aerosol type

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedosseev V. N., Kudryavtsev Yu., Mishin V. I. Resonance laser ionization of atoms for nuclear physics / Phys. Scr. 2012. Vol. 85. N 5. 058104. DOI: 10.1088/0031-8949/85/05/058104
2. Balykin V. I. The scientific career of V. S. Letokhov (10 November 1939 – 21 March 2009) / Phys. Scr. 2012. Vol. 85. N 5. 050302. DOI: 10.1088/0031-8949/85/05/050302
3. Турсунов А. Т., Эшкобылов Н. Б., Халманов А. Т. Лазерная спектроскопия ридберговских состояний атома ртути / Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 3. С. 507 – 511.
4. Эшкобылов Н. Б. Лазерная спектроскопия ридберговских состояний атомов II подгруппы (Zn, Cd, Hg) / Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67. № 2. С. 249 – 250.
5. Chekalin N. V., Khalmanov A., Marunkov A. G., et al. Determination of Co, Cr, Mn and Ni traces in fluorine containing materials for optical fibers using laser enhanced ionization techniques with flame and rod-flame atomizers / Spectrochim. Acta, Part B. 1995. Vol. 50. N 8. P. 753 – 761. DOI: 10.1016/0584-8547(94)00168-U
6. Халманов А. Т., Хамраев Х. С. Лазерный атомно-ионизационный спектрометр в пламени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 10. С. 16 – 19.
7. Temirov J. P., Chigarev N. V., Matveev O. I., et al. Dual-wavelength time-resolved resonance ionization imaging with cesium and mercury vapors / Appl. Spectrosc. 2004. Vol. 58. N 8. P. 1020 – 1022.
8. Nadeem A., Haq S. U. Oscillator strength measurements of the $5s5p^3P_1 \rightarrow 5snd^3D_2$ Rydberg transitions of cadmium / Spectrochim. Acta, Part B. 2010. Vol. 65. N 9 – 10. P. 842 – 846. DOI: 10.1016/j.sab.2010.07.004
9. Khalmanov A. T., Khamraev Kh. S., Tursunov A. T., Tukhlibaev O. Study of traces of elements on a universal laser photoionization spectrometer / Opt. Spectrosc. 2001. Vol. 90. N 3. P. 344 – 347. DOI: 10.1134/1.1358438
10. Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии / Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 322 – 338.
11. Горбатенко А. А., Воронина Р. Д., Любомирова О. Р., Ревина Е. И. Лазерная молекулярно-ионизационная спектроскопия ВаО и LuO в низкотемпературном пламени / Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2007. Т. 48. № 5. С. 357 – 360.
12. Зоров Н. Б., Кузяков Ю. Я., Новодворский О. А., Чаплыгин В. И. Оптогальванический эффект в пламенах атмосферного давления: в сб. «Химия плазмы». — М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 131 – 163.
13. Khalmanov A. T., Aymatov R., Turdikulov B. Optimization of the ventilation system and gas supply in the process of burning / Theor. Appl. Sci. 2021. Vol. 101. N 9. P. 254 – 258. DOI: 10.15863/TAS.2021.09.101.19
14. Scherer J. J., Paul J. B., O'Keefe A., Saykally J. Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams / Chem. Rev. 1997. Vol. 97. N 1. P. 25 – 52. DOI: 10.1021/cr930048d

15. **Bulatov V., Yuheng Chen, Khalmanov A., Schechter I.** Absorption and scattering characterization of airborne micro-particulates by a cavity ringdown technique / *Anal. Boianal. Chem.* 2006. Vol. 384. N 1. P. 155 – 160. DOI: 10.1007/s00216-005-0173-8
16. **Bulatov V., Khalmanov A., Schechter I.** Study of the morphology of a laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy / *Anal. Boianal. Chem.* 2003. Vol. 375. N 8. P. 1282 – 1286. DOI: 10.1007/s00216-003-1775-7
17. **Khalmanov A.** Laser spectroscopy of ultra-small concentration of atoms and aerosols in various phase states of substance / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 75. N 7. P. 225 – 239. DOI: 10.15863/TAS.2019.07.75.38
18. **Khalmanov A., Boboev S., Burxonov X.** Calculation of a polluting substance released into the atmosphere from asphalt-concrete plants / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 76. N 8. P. 246 – 249. DOI: 10.15863/TAS.2019.08.76.34
19. **Khalmanov A. T., Do-Kyeong Ko, Jongmin Lee, et al.** Study of Traces of Au and Ag Atoms by Resonant Laser Stepwise Ionization Spectroscopy / *J. Korean Phys. Soc.* 2004. Vol. 44. N 40. P. 843 – 848.
20. **Халманов А. Т.** Исследование и детектирование следов различных аэрозолей методом лазерной абсорбционной спектроскопии внутрирезонаторного затухания / *Докл. Акад. наук Республики Узбекистан.* 2007. № 2. С. 57 – 60.
8. **Nadeem A., Haq S. U.** Oscillator strength measurements of the $5s5p^3P_1 \rightarrow 5snd^3D_2$ Rydberg transitions of cadmium / *Spectrochim. Acta, Part B.* 2010. Vol. 65. N 9 – 10. P. 842 – 846. DOI: 10.1016/j.sab.2010.07.004
9. **Khalmanov A. T., Khamraev Kh. S., Tursunov A. T., Tukhlibaev O.** Study of traces of elements on a universal laser photoionization spectrometer / *Opt. Spectrosc.* 2001. Vol. 90. N 3. P. 344 – 347. DOI: 10.1134/1.1358438
10. **Bolshakov A. A., Ganeev A. A., Nemets V. M.** Prospects in analytical atomic spectrometry / *Russ. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. N 4. P. 289 – 302. DOI: 10.1070/RC2006v075n04
11. **Gorbatenko A. A., Voronina R. D., Lyubomirova O. R., Revina E. I.** Laser molecular ionization spectrometry of Bao and Luo in a low-temperature flame / *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.* 2007. Vol. 48. N 5. P. 357 – 360 [in Russian].
12. **Zorov N. B., Kuzyakov Yu. Ya., Novodvorskii O. A., Chaplygin V. I.** Optogalvanic effect in atmospheric pressure tribes: in the book “Plasma Chemistry”. — Moscow: Énergoatomizdat, 1987. P. 131 – 163 [in Russian].
13. **Khalmanov A. T., Aymatov R., Turdikulov B.** Optimization of the ventilation system and gas supply in the process of burning / *Theor. Appl. Sci.* 2021. Vol. 101. N 9. P. 254 – 258. DOI: 10.15863/TAS.2021.09.101.19
14. **Scherer J. J., Paul J. B., O’Keeffe. A., Saykally J.** Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams / *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. N 1. P. 25 – 52. DOI: 10.1021/cr930048d
15. **Bulatov V., Yuheng Chen, Khalmanov A., Schechter I.** Absorption and scattering characterization of airborne micro-particulates by a cavity ringdown technique / *Anal. Boianal. Chem.* 2006. Vol. 384. N 1. P. 155 – 160. DOI: 10.1007/s00216-005-0173-8
16. **Bulatov V., Khalmanov A., Schechter I.** Study of the morphology of a laser-produced aerosol plume by cavity ringdown laser absorption spectroscopy / *Anal. Boianal. Chem.* 2003. Vol. 375. N 8. P. 1282 – 1286. DOI: 10.1007/s00216-003-1775-7
17. **Khalmanov A.** Laser spectroscopy of ultra-small concentration of atoms and aerosols in various phase states of substance / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 75. N 7. P. 225 – 239. DOI: 10.15863/TAS.2019.07.75.38
18. **Khalmanov A., Boboev S., Burxonov X.** Calculation of a polluting substance released into the atmosphere from asphalt-concrete plants / *Theor. Appl. Sci.* 2019. Vol. 76. N 8. P. 246 – 249. DOI: 10.15863/TAS.2019.08.76.34
19. **Khalmanov A. T., Do-Kyeong Ko, Jongmin Lee, et al.** Study of Traces of Au and Ag Atoms by Resonant Laser Stepwise Ionization Spectroscopy / *J. Korean Phys. Soc.* 2004. Vol. 44. N 40. P. 843 – 848.
20. **Khalmanov A. T.** Research and detection of traces of various aerosols by the method of laser absorption spectroscopy inside resonator attenuation / *Dokl. Akad. Nauk Resp. Uzbekistan.* 2007. N 2. P. 57 – 60 [in Russian].

REFERENCES

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-35-41>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БРОНЗОВЫХ СПЛАВОВ БрАЖ9-4 И БрАМц9-2

© **Владислав Олегович Копытский***, **Евгений Владимирович Петров**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8; *e-mail: kvo@ism.ac.ru

*Статья поступила 14 сентября 2022 г. Поступила после доработки 25 октября 2022 г.
Принята к публикации 20 февраля 2023 г.*

Бронзовые сплавы благодаря своей устойчивости к механическому истиранию и высокой коррозионной стойкости применяют для изготовления деталей машин и механизмов, испытывающих трение в процессе эксплуатации. В работе представлены результаты исследования ударно-волнового нагружения на структуру и свойства бронзовых сплавов марок БрАЖ9-4 и БрАМц9-2. Эксперименты по ударно-волновому нагружению проводили методами метания пластины-ударника на цилиндрические образцы и обжатия скользящей детонационной волной. Метод метания пластины-ударника, разогнанной энергией взрыва, часто используют для определения откольной прочности материалов, метод обжатия скользящей детонационной волной — для создания больших динамических давлений внутри материала. Показано, что при скорости метания пластины-ударника 2,4 км/с давление соударения пластины с образцом составляет 15 – 16 ГПа, что превышает откольную прочность бронзы. При таких условиях нагружения твердость бронзы повышается на 53 и 25 % для БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 соответственно. Исследования микроструктуры с помощью сканирующей электронной и оптической микроскопии выявили множественные трещины и микропоры на поверхности поперечных шлифов, формирующие зону откольного разрушения и области, переходящие в полосы локализованной деформации. Кроме того, установлено, что при нагружении пластиной-ударником образцов в обойме и без нее наблюдается большее количество трещин и областей сдвига. В случае обжатия скользящей детонационной волной с разной величиной заряда взрывчатого вещества отмечены небольшие дефекты в структуре у границ зерен. Полученные результаты могут быть использованы для создания технологий модификации и восстановления свойств бронзовых деталей, подверженных ударно-волновому разрушению.

Ключевые слова: бронзовые сплавы; ударная волна; пластическая деформация; микроструктура; откольное разрушение.

STUDY OF THE EFFECT OF SHOCK WAVE LOADING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF BRONZE ALLOYS BrAZh9-4 AND BrAMts9-2

© **Vladislav O. Kopytskiy***, **Evgeny V. Petrov**

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, 8, ul. Academica Osipyana, Chernogolovka, Moscow obl., 142432, Russia; *e-mail: kvo@ism.ac.ru

Received September 14, 2022. Revised October 25, 2022. Accepted February 20, 2023.

Bronze alloys, due to their resistance to mechanical abrasion and high corrosion resistance, are used for the manufacture of machine parts and mechanisms that are subject to friction during operation. We present the results of studying the effect of shock-wave loading on the structure and properties of bronze alloys of grades BrAZh9-4 and BrAMts9-2. Shock-wave loading experiments were carried out by throwing

the flyer plate onto cylindrical samples and compressing by a sliding detonation wave. The method of throwing a flyer plate accelerated by the energy of an explosion is often used to determine the spall strength of materials and the method of compression by a sliding detonation wave is used to create a large dynamic pressure inside the material. It is shown that at a throwing speed of a flyer plate of 2.4 km/sec, the impact pressure of the plate with the sample is 15 – 16 GPa, which exceeds the bronze shear strength. Under indicated loading conditions, the hardness of bronze increases by 53 and 25% for BrAZh9-4 and BrAMts9-2, respectively. Studies of the microstructure using scanning electron and optical microscopy revealed multiple cracks and micropores present on the surface of transverse sections forming a zone of spall fracture and areas turning into bands of localized deformation. Moreover, it is shown that when the samples are loaded with a flyer plate in a clip and without it, a greater number of cracks and shear areas are observed. Compression by a sliding detonation wave with a different amount of explosive charge revealed small defects present in the structure at the grain boundaries. The results obtained can be used to develop technologies for modifying and restoring the properties of bronze parts subject to shock-wave destruction.

Keywords: bronze alloys; shock wave; plastic deformation; microstructure; spall fracture.

Введение

Бронзовые сплавы широко используют в судо- и машиностроении для изготовления деталей, работающих в условиях сильного трения и коррозии (корпусов насосов, гребных винтов, клапанов, труб теплообменников и др.). Отметим, что сплавы BrAZh9-4 и BrAMts9-2, обладающие высокой устойчивостью к механическому истиранию и коррозионной стойкостью в морской воде, служат основным материалом для производства гребных винтов, наиболее распространенная проблема которых — разрушение откольного типа в результате воздействия кавитационной эрозии [1 – 7]. При этом процесс развития разрушения материала при воздействии кавитационной эрозии можно рассмотреть с точки зрения воздействия ударных волн, образующихся при разрыве паровых пузырьков в жидкости [8 – 13].

Ударно-волновое нагружение — распространенный способ высокоэнергетического воздействия на металлы и сплавы. Влияние ударных волн на материал создает значительное повышение его прочности. При детонации взрывчатого вещества (ВВ) ударные волны распространяются навстречу и под углами друг к другу, создавая высокие давления. Структура металлов и сплавов при ударно-волновом нагружении неизбежно подвергается изменению, и на это влияют несколько факторов: высокое давление, высокоскоростная деформация, растягивающие напряжения при разгрузке, повышение температуры [14]. Однако нагружение ударными волнами зачастую сопровождается разрушением материала.

Поскольку бронза — сплав на основе меди, при воздействии ударных волн от энергии взрыва она не испытывает фазовых превращений. Поведение бронзовых материалов принято считать классически гидродинамическим, так как отсутствует предвестник разрушения [15].

Основной механизм развития пластической деформации в бронзе с поликристаллической структурой — скольжение. Двойникование в

структуре бронзы при высокоскоростной пластической деформации играет второстепенную роль. Нагружение медных сплавов ударными волнами с давлением до 25 ГПа не меняет их внутреннюю микроструктуру [16]. Вместе с тем при данном уровне импульсной нагрузки может наблюдаться образование откольной повреждаемости и полос локализованной деформации, а также зарождение пор внутри полос локализованной деформации. Это происходит во время распространения волн разгрузки, когда ударные волны выходят на свободные поверхности образца. Волны разгрузки создают в материале области больших растягивающих напряжений, превышающих его динамическую прочность, тем самым образуя микропоры.

В настоящее время накоплено достаточно экспериментальных данных (поры внутри полос сдвига, их распространение по недеформированному материалу, отсутствие надежного экспериментального подтверждения разупрочнения), противоречащих традиционной термопластической модели описания локализации деформации при ударно-волновом нагружении бронзы [15]. Кроме того, термопластическая модель не позволяет оценить возникновение локализации деформации в узких полосах, когда соседний материал не деформируется. Поэтому за основу приняли откольную модель. Заметим, что сведения о процессах развития откольного разрушения при ударно-волновом нагружении бронзовых сплавов в литературе отсутствуют.

Цель работы — исследование микроструктуры и микротвердости бронзовых сплавов после ударно-волнового нагружения, вызывающего образование откольных трещин и полос локализованной деформации.

Материалы, методика, оборудование

Ударно-волновое нагружение образцов из бронзы осуществляли двумя способами: с помощью метания пластины-ударника и обжатия

скользящей детонационной волной (рис. 1). Метание пластины-ударника широко используют для определения динамической прочности материалов, обжатие скользящей детонационной волной — для создания высоких давлений по всей площади соприкосновения ВВ с образцом.

Исследуемые образцы из марок бронзы БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 имели цилиндрическую форму (высота — 40 мм, диаметр — 25 мм). В качестве ВВ использовали аммонит 6ЖВ (скорость детонации — 3600 – 4800 м/с). Химический состав бронзы представлен в таблице.

В качестве пластины-ударника применяли алюминиевую пластину из сплава марки Д16 (высота — 2 мм, диаметр — 45 мм, масса — 10 г). На пластину устанавливали заряд ВВ насыпной плотности (высота заряда — 55 мм, масса — 75 г). Образец помещали в обойму из нержавеющей стали цилиндрической формы (диаметр — 45 мм). Проводили также испытания без обоймы. Обжатие скользящей детонационной волной осуществлялось насыпным зарядом аммонита 6ЖВ (высота заряда — 45 мм, высота заряда по боковым граням — 30 мм, масса заряда — 290 г). Кроме того, эксперименты по обжатию проводили с высотой заряда по боковым граням 40 мм (масса заряда — 490 г).

После экспериментов образцы подготавливали для металлографических исследований путем изготовления из них продольных шлифов (относительно направления распространения ударных волн от точки детонации). Микроструктуру шлифов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 и оптическом микроскопе МЕТАМ ЛВ-34. Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Обсуждение результатов

Скорость метания пластины-ударника рассчитывали с использованием формулы Гарни [17]:

$$V = \sqrt{2E_G} \frac{r\sqrt{3}}{\sqrt{r^2 + 5r + 4}}, \quad (1)$$

где r — отношение массы ВВ к массе метаемой пластины; E_G — энергия Гарни, ее значения из-

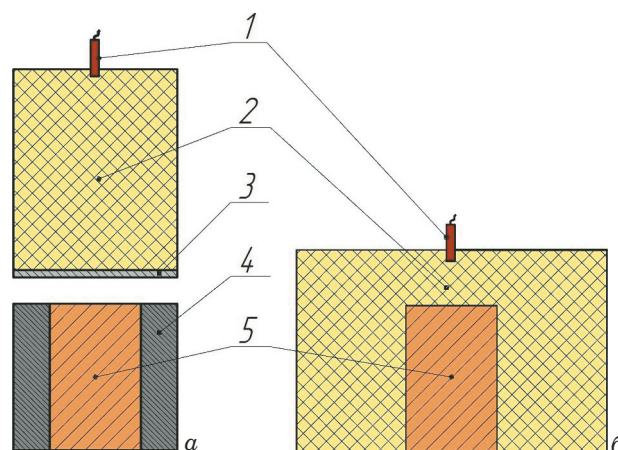


Рис. 1. Схемы испытаний: *a* — метание пластины-ударника; *b* — обжатие скользящей детонационной волной (1 — детонатор; 2 — заряд ВВ; 3 — пластина-ударник; 4 — обойма; 5 — образец)

Fig. 1. Experimental schemes: *a* — throwing of the flyer plate; *b* — compression by a sliding detonation wave (1 — detonator; 2 — explosive charge; 3 — flyer plate; 4 — clip; 5 — sample)

вестны для различных типов ВВ (для аммонита 6ЖВ $\sqrt{2E_G} = 1,83$ км/с).

Рассчитанная по (1) скорость V составила 2,4 км/с. Это максимальная скорость, которая может быть достигнута до столкновения пластины с образцом.

По скорости метания пластины-ударника можно определить испытываемое образцом давление при соударении. Давление при соударении образца с пластиной-ударником оценивали по формуле [18]

$$p_k = \frac{\rho_2 v_0^2}{\sqrt{1 - \rho_2/\rho'_2} + \sqrt{(1 - \rho_1/\rho'_1)\rho_2/\rho'_2}}, \quad (2)$$

где v_0 — скорость соударения; ρ_1, ρ_2 и ρ'_1, ρ'_2 — начальные плотности пластин и плотности при давлении p_k .

Формула (2) используется в случае нормального соударения при сварке взрывом двух пластин, когда в момент удара пластины соприкасаются по всей площади одновременно и от контактной поверхности распространяются плоские ударные волны, что подходит и для данного эксперимента.

Рассчитать давление соударения пластины-ударника с бронзовой преградой можно, если за-

Химический состав бронз, %

Chemical composition of bronzes, %

Сплав	Al	Fe	Ni	Zn	Mn	Cu
БрАЖ9-4	8,2	2,5	—	0,05	—	Ост.
БрАМц9-2	8,7	0,35	0,46	0,26	1,6	Ост.

даны скорость v_0 и уравнение состояния металлов. Ударные адиабаты известны для большинства металлов в диапазоне давлений до 400 ГПа. Отметим, что уравнения состояния металлов имеют в некоторой точке p излом, соответствующий переходу среды из упругого в пластическое состояние.

Уравнения состояния металлов для пластины-ударника и преграды имеют следующий вид:

$$p = A_1 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^{n_1} - 1 \right], \quad p = A_2 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_2} \right)^{n_2} - 1 \right], \quad (3)$$

где A_1, A_2 — постоянные размерности давления; n_1, n_2 — безразмерные константы.

Давление соударения пластины-ударника с бронзовым образцом, рассчитанное по формулам (2) и (3), составило 15 – 16 ГПа. Заметим, что это значение в несколько раз превышает откольную прочность бронзы.

Микротвердость определяли на поперечных шлифах образцов. Результаты измерений показали отсутствие разницы в изменении микротвердости в зависимости от удаления от поверхности соударения с пластиной-ударником. По сравнению с микротвердостью в исходном состоянии ее значение после ударного нагружения

в бронзах БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 увеличилось на 53 и 25 % соответственно (для БрАЖ9-4 исходная микротвердость — 190 HV, после соударения — 290 HV; для БрАМц9-2 исходная микротвердость — 180, после соударения — 225 HV).

После ударно-волнового нагружения образцов (при металлографическом исследовании) выявили большое количество образовавшихся трещин. При ударе пластиной находящиеся в обойме образцы из БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 не изменили свою форму, но приобрели множественные видимые дефекты в структуре. Микротрещины отличались высокой дискретностью и наличием большого количества пор по сравнению с образцами после обжатия.

На рис. 2 приведены травленные поверхности шлифов сплавов БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 после метания пластины-ударника на образцы в обойме. В микроструктуре БрАЖ9-4 прослеживается формирование небольших участков с полосами сдвига, а микроструктура БрАМц9-2 отличается большим количеством образовавшихся полос. Характер деформационной структуры свидетельствует о том, что высокоскоростная пластическая деформация бронзы на макроуровне осуществляется скольжением, причем наличие в структуре грубых следов скольжения указывает на повышенную локализацию пластической деформации.

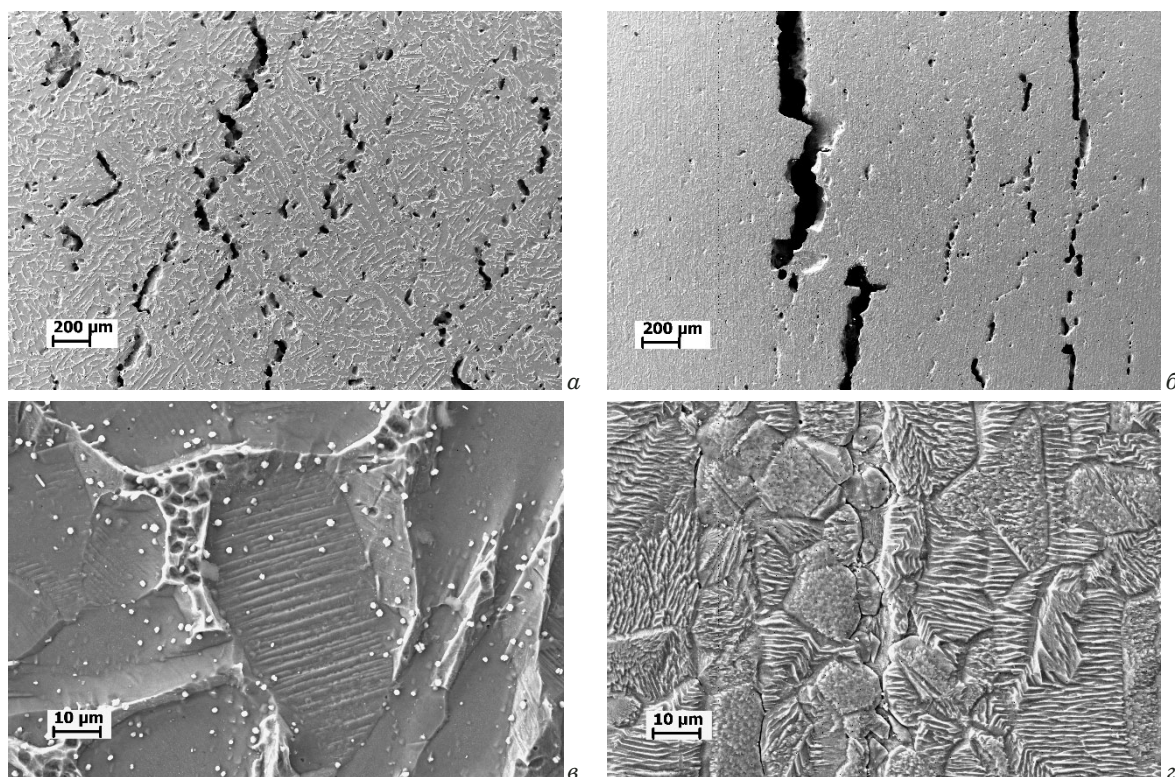


Рис. 2. Травленные поверхности шлифов сплавов БрАЖ9-4 (а, в) и БрАМц9-2 (б, г) после метания пластины-ударника на образцы в обойме

Fig. 2. Etched surfaces of grinding alloys BrAZh9-4 (a, c) and BrAMts9-2 (b, d) after throwing the flyer plate onto the samples in the clip

ции. Одновременное действие нескольких систем скольжения в одном зерне в условиях ударного нагружения указывает на то, что приведенное сдвиговое напряжение достигает критического значения в нескольких системах независимо от величины в них фактора Шмида [19].

При ударе алюминиевой пластиной-ударником по образцам бронзы без обоймы цилиндры меняли форму в верхней части, на которую приходился удар, на «грибовидную» (рис. 3). На шлифах также фиксировали большое количество видимых трещин, расположенных вдоль направления распространения ударной волны.

Отметим, что трещины распространяются не только по «уязвимым» местам зеренной структуры, т.е. вдоль ее границ, но и вдоль самих зерен, что свидетельствует о более сильном нагружении пластиной при соударении с образцами без обоймы. Структура шлифов отличается большим количеством микропор гораздо больших размеров (до 60–70 мкм) рядом с трещинами (рис. 4). Однако плоская ударная волна, проходящая че-



Рис. 3. Сохраненные образцы бронзы после соударения с пластиной-ударником без обоймы

Fig. 3. The preserved bronze samples after the impact of the flyer plate without a clip

рез материал бронзы, не меняет ее зеренную микроструктуру, размер и форма зерен в сравнении с микроструктурой исходных образцов остаются прежними.

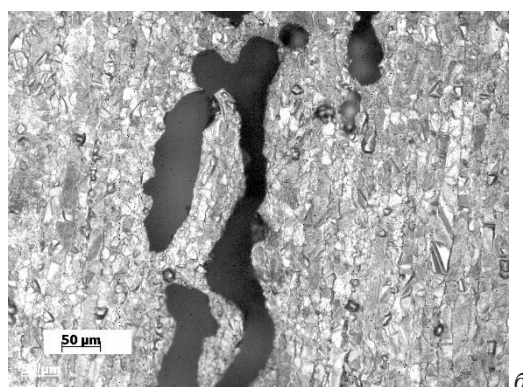
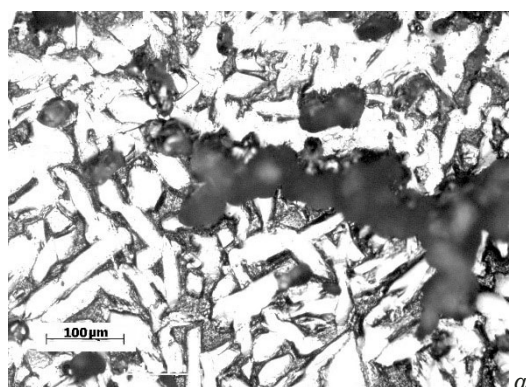


Рис. 4. Травленные поверхности шлифов сплавов БрАЖ9-4 (а) и БрАМц9-2 (б) после метания пластины-ударника на образцы без обоймы, полученные на оптическом микроскопе

Fig. 4. Etched surfaces of grinding alloys BrAZh9-4 (a) and BrAMts9-2 (b) after throwing the flyer plate onto the samples without a clip (optical microscopy)

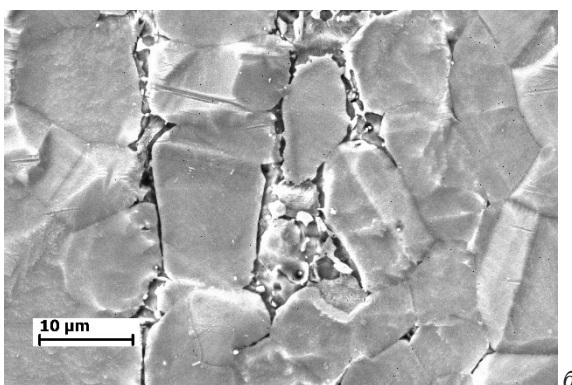
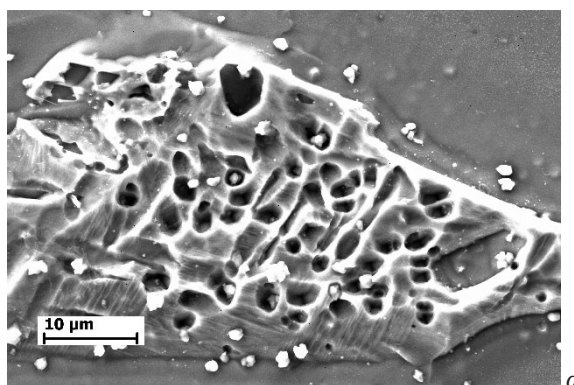


Рис. 5. Травленные поверхности шлифов сплавов БрАЖ9-4 (а) и БрАМц9-2 (б) после обжатия скользящей детонационной волной (заряд ВВ — 290 г)

Fig. 5. Etched surfaces of grinding alloys BrAZh9-4 (a) and BrAMts9-2 (b) after compression by a sliding detonation wave (explosive charge — 290 g)

После обжата скользящей детонационной волной образцы с зарядами ВВ 290 и 490 г остались сплошными. Нагружение образцов ударными волнами с разных сторон и разной величиной напряжений не привело к образованию множественных откольных трещин. Ударные волны, проходящие через сплошной цилиндрический образец, распространялись навстречу друг к другу и гасились вследствие отсутствия свободных поверхностей. Преимущественно, фиксировали наличие микропор в областях границ зерен и небольших микроразрывов вдоль границ в микроструктуре БрАМц9-2 (рис. 5).

Из металлографических испытаний можно сделать вывод о развитии разрушений при разных методах и уровнях нагружения. Разрушение — следствие взаимодействия прямой и обратной волн разгрузки, отраженных от свободных поверхностей, и при их отсутствии, как в случае обжата образцов скользящей детонационной волной, вне зависимости от величины заряда ВВ это приводит только к образованию микропор и небольших микроразрывов. При наличии свободных поверхностей у образцов в случае метания пластины-ударника на образцы в обойме или без нее формируются микротрещины из разрозненных микроразрывов, которые, как правило, развиваются из микропор. Тем самым микропоры дают начало распространению микротрещин при напряжениях, достигающих некоторой критической величины. Во всех случаях обнаруженные микротрещины образуются параллельно свободным поверхностям и располагаются на разных от них расстояниях, формируя зону откольного разрушения.

Заключение

Проведенные исследования показали, что под действием ударно-волнового нагружения при метании пластины-ударника и обжата скользящей детонационной волной происходит сильная локализация пластической деформации, приводящая к большому количеству микротрещин и следов скольжения. Неэквивалентные полосы сдвига в отдельных зернах указывают на то, что в процессе взрывного нагружения критическое напряжение сдвига одновременно достигается в нескольких системах. Наряду со сдвигом образование множественных трещин — основной механизм высокоскоростной пластической деформации, формирующий в бронзе зоны откольного разрушения. Установлено, что при метании алюминиевой пластины-ударника рассчитанное давление соударения (15–16 ГПа) превышает откольную прочность бронзы. При этом упрочнение материала характеризуется повышением

твердости на 53 и 25 % для БрАЖ9-4 и БрАМц9-2 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sabbaghzadeh B., Parvizi R., Davoodi A., Moyaed M.** Corrosion evaluation of multi-pass welded nickel-aluminum bronze alloy in 3.5% sodium chloride solution: A restorative application of gas tungsten arc welding process / *Materials and Design*. 2014. N 58. P. 346 – 356. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.02.019
2. **Lotfollahi M., Shamanian M., Saatchi A.** Effect of friction stir processing on erosion-corrosion behavior of nickel-aluminum bronze / *Materials and Design*. 2014. N 62. P. 282 – 287. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.05.037
3. **Qin Z., Luo Q., Zhang Q., et al.** Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation / *Surface & Coatings Technology*. 2018. N 334. P. 402 – 409. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.066
4. **Li Y., Liang Y., Sun Y.** Cavitation erosion behavior of friction stir processed nickel aluminum bronze / *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. N 795. P. 233 – 240. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.302
5. **Sun Y., Wang H., Liu W., et al.** Improvement of surface resistance to cavitation corrosion of nickel aluminum bronze by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process / *Surface & Coatings Technology*. 2019. N 368. P. 215 – 223. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.045
6. **Цветков Ю. Н., Горбаченко Е. О.** Особенности изменения профиля поверхности алюминиевых бронз при кавитационном изнашивании в морской воде / *Вестник Государственного университета морского и речного флота имени адмирала С. О. Макарова*. 2018. Т. 10. № 5. С. 1004 – 1014. DOI: 10.21821/2309-5180-2018-10-5-1004-1014
7. **Кузьмин Д. А.** Влияние эрозии-коррозии на развитие трещин в сварных соединениях оборудования или трубопроводов АЭС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 3. С. 58 – 63. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-58-63
8. **Cottam R., Luzin V., Moody H., et al.** The role of microstructural characteristics in the cavitation erosion behavior of laser melted and laser processed Nickel-Aluminium Bronze / *Wear*. 2014. N 317. P. 56 – 63. DOI: 10.1016/j.wear.2014.05.002
9. **Qin Z., Li X., Xia D., et al.** Effect of compressive stress on cavitation erosion-corrosion behavior of nickel-aluminum bronze alloy / *Ultrasonics Sonochemistry*. 2022. N 89. P. 106143. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2022.106143
10. **Zhang S., Qian Z., Ji B.** Estimation of cavitation erosion area in unsteady cavitating flows using a modified approach / *Ocean Engineering*. 2022. N 262. P. 112229. DOI: 10.1016/j.oceaneng.2022.112229
11. **Буравова С. Н.** Повреждаемость поверхности при кавитационной эрозии / *Журнал технической физики*. 1998. Т. 68. № 9. С. 110 – 114.
12. **Таранов Д. К., Федюк Р. С.** Методы защиты от кавитационной эрозии / *Международный научно-исследовательский журнал*. 2021. Т. 111. № 9. С. 54 – 59. DOI: 10.23670/IRJ.2021.9.111.008
13. **Цветков Ю. Н., Горбаченко Е. О.** Исследование кавитационного изнашивания сталей методом измерения профиля поверхности / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 11. С. 62 – 65.
14. **Хомская И. В., Разоренов С. В., Гаркушин Г. В. и др.** Динамическая прочность субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной высокоскоростной деформацией / *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. № 4. С. 435 – 442. DOI: 10.31857/S0015323020040063
15. **Буравова С. Н., Петров Е. В., Щукин А. С.** Особенности перехода откольных трещин в полосы локализованной деформации / *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. № 5. С. 131 – 140. DOI: 10.15372/FGV20160512

16. **Игнатова О. Н., Каганова И. И., Мальшев А. Н. и др.** Влияние ударно-волнового нагружения на внутреннюю микроструктуру и механические свойства мелкозернистой меди. / Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 6. С. 119 – 124.
17. **Дерibas А. А.** Метание металлических пластин тангенциальной детонационной волной / Прикладная механика и техническая физика. 2000. Т. 41. № 5. С. 68 – 74.
18. **Конон Ю. А., Первухин Л. Б., Чудновский А. Д.** Сварка взрывом. — М.: Машиностроение, 1987. — 216 с.
19. **Добромьслов А. В., Талуц Н. И.** Электронно-микроскопическое исследование деформационной структуры стали 12X18H10T после взрывного нагружения в сферических системах / Диагностика, ресурс и механика материалов и конструкций. 2015. № 5. С. 109 – 117.
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.109-117

REFERENCES

1. **Sabbaghzadeh B., Parvizi R., Davoodi A., Moyaed M.** Corrosion evaluation of multi-pass welded nickel-aluminum bronze alloy in 3.5% sodium chloride solution: A restorative application of gas tungsten arc welding process / Materials and Design. 2014. N 58. P 346 – 356.
DOI: 10.1016/j.matdes.2014.02.019
2. **Lotfollahi M., Shamanian M., Saatchi A.** Effect of friction stir processing on erosion-corrosion behavior of nickel-aluminum bronze / Materials and Design. 2014. N 62. P 282 – 287.
DOI: 10.1016/j.matdes.2014.05.037
3. **Qin Z., Luo Q., Zhang Q., et al.** Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation / Surface & Coatings Technology. 2018. N 334. P 402 – 409. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.066
4. **Li Y., Liang Y., Sun Y.** Cavitation erosion behavior of friction stir processed nickel aluminum bronze / Journal of Alloys and Compounds. 2019. N 795. P 233 – 240.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.302
5. **Sun Y., Wang H., Liu W., et al.** Improvement of surface resistance to cavitation corrosion of nickel aluminum bronze by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process / Surface & Coatings Technology. 2019. N 368. P 215 – 223.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.03.045
6. **Tsvetkov Yu. N., Gorbachenko E. O.** Features of changing the surface profile of aluminum bronzes during cavitation wear in seawater / Vestn. Gos. Univ. Mor. Rech. Flota im. Adm. S. O. Makarova. 2018. Vol. 10. N 5. P 1004 – 1014 [in Russian]. DOI: 10.21821/2309-5180-2018-10-5-1004-1014
7. **Kuzmin D. A.** The impact of flow-accelerated corrosion on the crack developing in welded joints of NPP equipment and pipelines / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2021. Vol. 87. N 3. P 58 – 63 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-58-63
8. **Cottam R., Luzin V., Moody H., et al.** The role of microstructural characteristics in the cavitation erosion behavior of laser melted and laser processed Nickel-Aluminium Bronze / Wear. 2014. N 317. P 56 – 63.
DOI: 10.1016/j.wear.2014.05.002
9. **Qin Z., Li X., Xia D., et al.** Effect of compressive stress on cavitation erosion-corrosion behavior of nickel-aluminum bronze alloy / Ultrasonics Sonochemistry. 2022. N 89. P 106143.
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2022.106143
10. **Zhang S., Qian Z., Ji B.** Estimation of cavitation erosion area in unsteady cavitating flows using a modified approach / Ocean Engineering. 2022. N 262. P 112229.
DOI: 10.1016/j.oceaneng.2022.112229
11. **Buravova S. N.** Surface damage during cavitation erosion / Zh. Tekhn. Fiz. 1998. Vol. 68. N 9. P 110 – 114 [in Russian].
12. **Taranov D. K., Fedyuk R. S.** Methods of protection against cavitation erosion / Mezhdunar. Nauch.-Issl. Zh. 2021. Vol. 111. N 9. P 54 – 59 [in Russian]. DOI: 10.23670/IRJ.2021.9.111.008
13. **Tsvetkov Yu. N., Gorbachenko E. O.** Estimation of Incubation Period at Cavitation Wear of Steel through Measuring Roughness / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 11. P 62 – 65 [in Russian].
14. **Khomskeya I. V., Razorenov S. V., Garkushin G. V., et al.** Dynamic strength of submicrocrystalline and nanocrystalline copper obtained by high-speed deformation / Fiz. Met. Metalloved. 2020. Vol. 121. N 4. P 435 – 442 [in Russian].
DOI: 10.31857/S0015323020040063
15. **Buravova S. N., Petrov E. V., Shchukin A. S.** Features of the transition of spall cracks into bands of localized deformation / Fiz. Goren. Vzryva. 2016. Vol. 52. N 5. P 131 – 140 [in Russian]. DOI: 10.15372/FGV20160512
16. **Ignatova O. N., Kaganova I. I., Malyshev A. N., et al.** Impact of shock-wave loading on the internal microstructure and mechanical properties of fine-grained copper / Fiz. Goren. Vzryva. 2010. Vol. 46. N 6. P 119 – 124 [in Russian].
17. **Deribas A. A.** Throwing of metal plates by a tangential detonation wave / Prikl. Mekh. Tekhn. Fiz. 2000. Vol. 41. N 5. P 68 – 74 [in Russian].
18. **Konon Yu. A., Pervukhin L. B., Chudnovsky A. D.** Explosion welding. — Moscow: Mashinostroenie, 1987. — 216 p. [in Russian].
19. **Dobromyslov A. V., Taluts N. I.** An electron-microscopic study of the deformation structure of the 12Kh18N10T steel after explosive loading in spherical systems / Diagn. Resurs Mekh. Mater. Konstr. 2015. N 5. P 109 – 117 [in Russian].
DOI: 10.17804/2410-9908.2015.5.109-117

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-42-50>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОМЕТРИИ

© Анастасия Владимировна Староверова^{1*}, Михаил Геннадьевич Токмачев², Александр Николаевич Гагарин¹, Николай Борисович Ферাপонтов¹

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; *e-mail: staroverovan01@yandex.ru

² МГУ имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Статья поступила 5 октября 2022 г. Поступила после доработки 21 октября 2022 г. Принята к публикации 24 февраля 2023 г.

В работе представлены результаты определений объема полимерных гранул поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином, в воде и водных растворах KCl, MgCl₂ и их смесей, полученные методом оптической микрометрии. С использованием специализированного программного обеспечения, реализующего алгоритмы машинного зрения, определяли диаметры гранул по получаемым с помощью оптического микроскопа изображениям и вычисляли их объемы по формуле объема эллипсоида вращения. Как известно, максимальная точность определения объема достигается в случае, когда измеряемая гранула имеет форму сферы. Показано, что отклонение от этой формы (например, в случае эллипсоида) дает погрешности определения третьей, невидимой на изображении оси эллипсоида, что создает погрешность определения относительного объема гранулы. Приведена приборная погрешность и дана статистическая оценка погрешности, вносимой из-за несферичности гранул. Установлено, что типичная приборная погрешность при определении относительных объемов гранул составляет 0,4 %. Несферичность измеряемых гранул увеличивает погрешность измерений до 3,5 %. Комбинацией методических приемов и статистической обработки результатов погрешность для одной гранулы может быть снижена до 2,3, а для ансамбля не менее чем 5 гранул — 1,5 %. Исследована воспроизводимость свойств полимерных гранул при многократных измерениях. Показано, что степень набухания гранул воспроизводится с погрешностью 1 %, что позволяет использовать датчик многократно. Полученные результаты могут быть использованы при проведении экспериментов и обработке данных для аналитических приложений.

Ключевые слова: метод оптической микрометрии; сшитый ПВС; набухание; относительный объем гранулы.

DETERMINATION OF THE ERROR OF MEASUREMENTS OBTAINED BY THE OPTICAL MICROMETRY

© Anastasia V. Staroverova,^{1*} Mikhail G. Tokmachev,² Aleksandr N. Gagarin,¹ Nikolai B. Ferapontov¹

¹ M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 1, str. 3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: staroverovan01@yandex.ru

² M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 1, str. 2, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

Received October 5, 2022. Revised October 21, 2022. Accepted February 24, 2023.

We present the results of measuring the volume of polyvinyl alcohol polymer granules crosslinked with epichlorohydrin in water and in aqueous solutions of KCl, MgCl₂ and their mixtures, obtained by optical micrometry, and consider the main sources of errors in the measurement errors. The purpose of this study is to analyze and evaluate the effect of the main sources of errors on the accuracy of determining the relative volumes of granules, as well as to search for techniques that can minimize the resulting measurement errors. The diameters of the granules were determined using specialized software implementing machine vision algorithms from the images obtained by optical microscopy. Their volumes were calculated using the formula for the volume of the ellipsoid of revolution. The maximum accuracy of volume determination is known to be achieved when the measured granule has a sphere shape. It is shown that deviation from this shape, for example, in case of an ellipsoid, gives errors in determining the third axis of the ellipsoid, invisible in the image, which creates an error in determining the relative volume of the granule. The instrument error is determined and a statistical estimate of the error attributed to the non-sphericity of the

granules is given. It is shown that a typical instrument error in determining the relative volumes of granules is 0.4%. The non-sphericity of the measured granules increases the measurement error up to 3.5%. The error for a single granule can be reduced to 2.3% by combination of methodological techniques and statistical processing of the results, whereas and for an ensemble of at least 5 granules — up to 1.5%. The reproducibility of the properties of polymer granules in cyclic measurements was studied. It is shown that the degree of swelling the granules is reproduced with an error of 1%, which allows the sensor to be used repeatedly. The results obtained can be used in experiments and data processing for analytical applications.

Keywords: optical micrometry technique; cross-linked PVA; swelling; relative granule volume.

Введение

Составы и концентрации растворов на основе полярных растворителей можно определять методом оптической микрометрии (МОМ) (пат. 2714832 РФ) [1 – 5]. К основным его достоинствам относятся быстрота анализа, почти полное отсутствие пробоподготовки, минимальная потребность в дополнительных реагентах, способность уверенно работать с концентрированными растворами без разведения и небольшие объемы проб.

На рис. 1 представлена установка для анализа набухания полимерных гелей (ПГ) методом оптической микрометрии. Чувствительный элемент (сенсор) в МОМ — гранула гидрофильного полимера, способная существенно менять свои размеры в зависимости от концентрации раствора. Концентрацию раствора определяют по изменению объема гранулы, сопоставляя наблюдаемый объем с калибровочным графиком для аналогичного раствора. Аналитическим сигналом может выступать как изменение равновесного объема гранулы, так и кинетика ее набухания при переносе из исходного раствора в исследуемый. Использование кинетических данных значительно расширяет возможности метода и повышает его чувствительность (пат. 2653086 РФ) [6 – 9].

Размер гранул определяют по получаемым через оптический микроскоп фотографиям либо вручную, что приемлемо при разовых измерениях, либо с помощью специализированного программного обеспечения (ПО), реализующего алгоритмы машинного зрения. В любом случае по фотографии находят диаметры гранулы, а объем вычисляют по формуле для эллипсоида. Очевидно, что точность метода в значительной степени зависит от качества получаемого снимка (его резкости, контрастности, разрешения) и возможностей ПО (если оно используется) корректно обнаруживать гранулу на снимке и определять ее размер.

Типичный видеоокуляр для микроскопа позволяет получать фотографии размером 1600×1200 пикселей. В сочетании с четырехкратным объективом микроскопа система обеспе-

чивает разрешение около 750 пикселей/мм. Эти исходные данные дают возможность оценить приборную ошибку измерения объема гранулы.

Точность определения положения границы гранулы находится в пределах одного пикселя. Следовательно, погрешность измерения диаметра гранулы может достигать двух пикселей, что для гранулы размером 1 мм дает ошибки определения диаметра и объема 0,27 и 0,81 %.

На практике чаще интерес представляет не абсолютный размер гранулы, а его изменение относительно некоторого реперного состояния. В результате ошибки определения текущего и реперного размеров погрешности складываются (V , V_0 — текущий и реперный объемы). Очевидно, что для измерений одной гранулы погрешность V_0 выступает как систематическая. Отметим, что с уменьшением размера гранул погрешности растут, а с увеличением — уменьшаются.

Определяющее влияние на точность, чувствительность и селективность метода имеет сенсор — гранула гидрофильного полимера, к которой предъявляются следующие требования: химическая стойкость в анализируемом растворе, чувствительность к изменениям его концентрации, воспроизводимость характеристик набуха-



Рис. 1. Установка для исследования набухания ПГ методом оптической микрометрии: 1 — видеокамера; 2 — оптический микроскоп; 3 — источник света; 4 — ПК с необходимым программным обеспечением

Fig. 1. A device for studying the swelling of PG by optical micrometry: 1 — video camera; 2 — optical microscope; 3 — light source; 4 — PC equipped with an additional software package

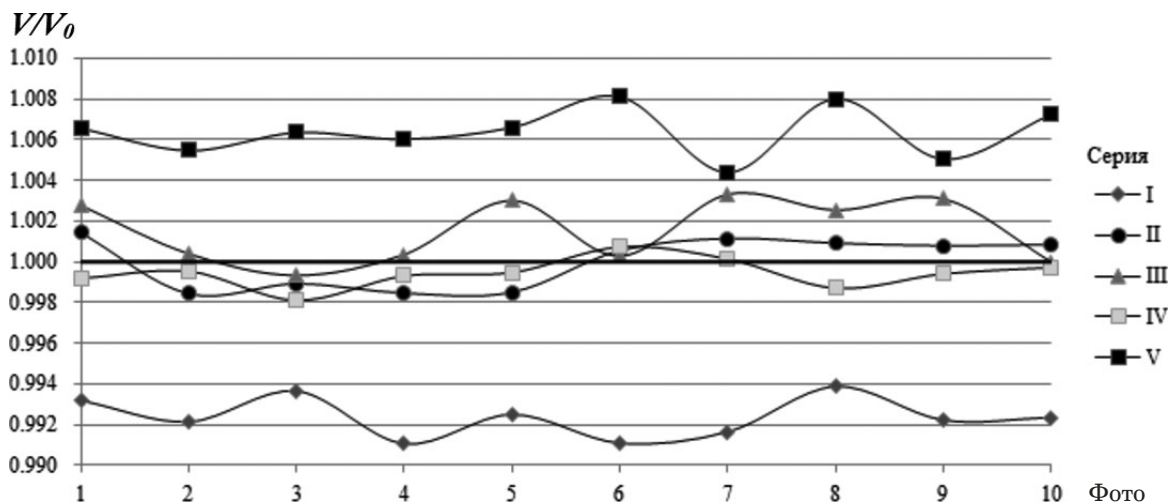


Рис. 2. Относительный объем V/V_0 гранулы F1 в воде в зависимости от номера фотографии (разные серии фото соответствуют разным ракурсам гранулы)

Fig. 2. Relative volume V/V_0 of F1 granule in water (different photo series correspond to different shooting angle of the granule)

ния от гранулы к грануле во времени, правильная геометрическая форма и ее постоянство во времени и меняющихся условиях. При этом аналитический сигнал — объем гранулы полимера, который определяют по ее изображению на матрице видеоокуляра. Наилучшая форма гранулы для этого — сфера. Отклонение от нее, например, эллипсоид, дает погрешности не только за счет ошибки определения третьей, невидимой на изображении оси эллипсоида, но и из-за изменения самой проекции гранулы, которая при почти неизбежных манипуляциях может повернуться к наблюдателю непредсказуемой стороной.

Цель работы — определение погрешностей результатов измерений, получаемых МОМ.

Материалы, методика

Для приготовления модельных растворов электролитов использовали реактивы марки ЧДА. Растворы готовили на дистиллированной воде. Концентрации (молярность) модельных растворов: KCl — 3,1; MgCl₂ — 1,5; KCl — MgCl₂ — 2,33/0,38, 1,55/0,75, 0,78/1,13.

В качестве сенсоров использовали гранулы поливинилового спирта (ПВС) марки 18/11, сшитого эпихлоргидрином (ЭХГ) [10, 11]. Содержание ЭХГ в реакционной смеси составляло 20 %. Полученные гранулы кондиционировали поочередной двукратной промывкой ацетоном и водой в стеклянной колонке для удаления низкомолекулярных примесей и отбирали из них гранулы диаметром 0,70 – 0,85 мм. Каждой грануле присваивали уникальный цифробуквенный индекс.

Гранулы в ячейках заливали дистиллированной водой и выдерживали не менее 12 ч до установления равновесия. Затем, не вынимая из яче-

ек планшета, их помещали под микроскоп и фотографировали. Для каждой гранулы делали по 10 снимков. Полученные фотографии обрабатывали и использовали для оценки погрешностей, вносимых несовершенством оптической системы и ошибкой ПО.

Фотографирование и измерение размера каждой гранулы проводили по 10 раз в пяти различных ее положениях по отношению к объективу микроскопа. В результате для каждой гранулы получали набор из 50 фотографий, который использовали для оценки вклада несферичности гранулы в погрешность эксперимента и определения реперного объема гранулы V_0 (среднего из всех измеренных для нее объемов).

Далее заменяли воду в ячейках планшетов на раствор электролита, в котором гранулы выдерживали не менее 10 ч. После установления равновесия осуществляли фотосъемку гранул по аналогичной процедуре и получали наборы из 50 фотографий для каждой гранулы. Затем раствор в ячейках заменяли на воду, в которой гранулы выдерживали не менее 2 ч. Воду в ячейках меняли три раза (интервал между заменами — 2 ч). После промывки в трех водах и последующей выдержки до равновесия в четвертой гранулы считали отмытыми от электролита и приведенными в исходное состояние. Для сравнения с первоначальным состоянием их вновь фотографировали, а затем снова заменяли воду раствором электролита. Цикл фотографирование в воде — замена воды раствором — фотографирование в растворе — отмывка гранул от раствора проводили три раза. В результате каждую из гранул полимера сфотографировали и измерили 300 раз. Получен-

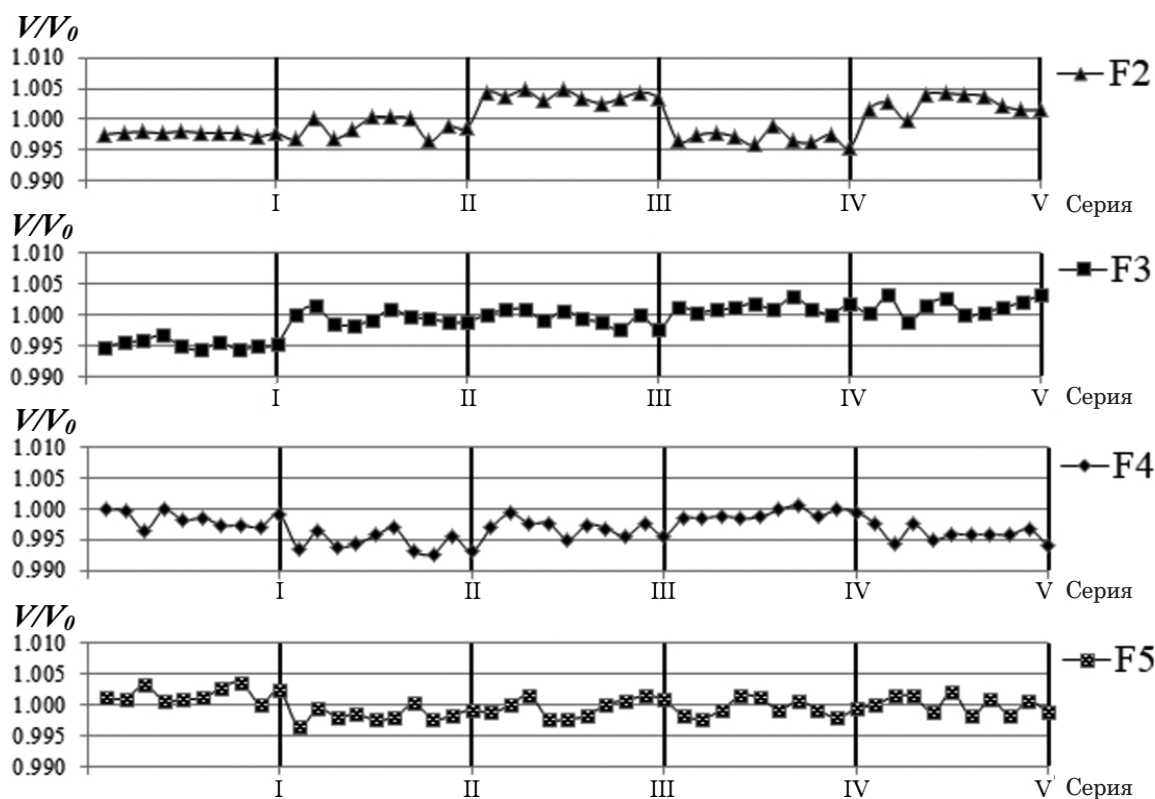


Рис. 3. Равновесные относительные объемы V/V_0 гранул ПВС F2 – F5 в воде

Fig. 3. Equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules F2 – F5 in water

ные данные использовали для оценки воспроизводимости результатов.

Обсуждение результатов

Для определения приборной погрешности проанализировали пять серий по 10 фотографий одной и той же гранулы в воде, снятых подряд с пяти разных ракурсов. Результаты обработки таких серий для гранулы F1 приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Размах относительного объема гранулы F1, определенный для каждой серии, обусловлен только погрешностями обработки фотографий ПО и дефектами оптики. Видно, что он не превышает 0,4 % (для объемов гранул «процент» обо-

значает «процентный пункт» от реперного объема V_0), т.е. приборная погрешность составляет не более $\pm 0,2$ %. Изменение наблюдаемого объема гранулы от серии к серии обусловлено ее несферичностью и сменой ракурса наблюдения. Видно также, что размах средних объемов для указанного набора серий равен 1,4 %. Максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями из различных серий составляет 1,7 %.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены аналогичные данные для четырех гранул ПВС. Видно, что размах определяемых объемов внутри серий не превышает 0,4 %, а между сериями может меняться на величину до 1,7 %, причем часто скачкообразно, что соответствует гипотезе о смене ракурса

Таблица 1. Статистические характеристики измерения объемов для гранулы F1 в воде

Table 1. Statistical characteristics of the volume measurements for F1 granule in water

Характеристика	Серия					Среднее по 50 фото
	I	II	III	IV	V	
Среднее	0,992	1,000	1,001	0,999	1,006	0,999
Медиана	0,992	1,001	1,001	0,999	1,006	1,000
Среднеквадратичное отклонение (СКО)	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,005
Размах	0,003	0,003	0,004	0,003	0,004	0,017
Максимум	0,994	1,001	1,003	1,001	1,008	1,008
Минимум	0,991	0,998	0,999	0,998	1,004	0,991

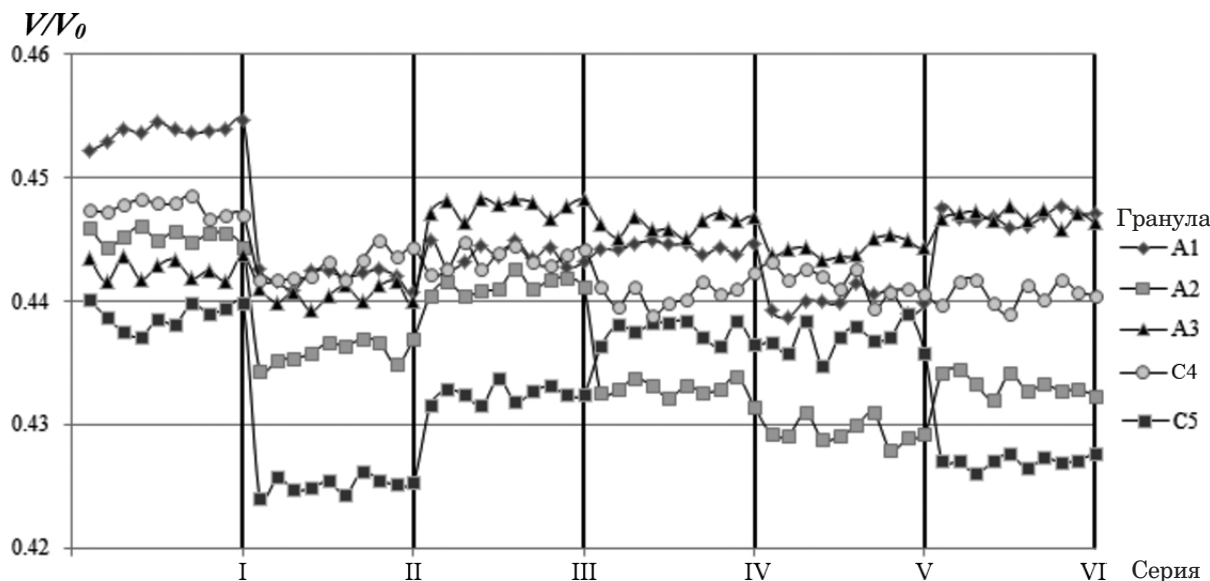


Рис. 4. Равновесные относительные объемы V/V_0 гранул ПВС в растворе KCl (3,1 М)

Fig. 4. Equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules in KCl solution (3.1 M)

несферической гранулы. Для разных гранул наблюдаются различные размахи между сериями (от 0,7 % для F5 до 1,7 % для F1 (см. рис. 2)), что объясняется разной степенью несферичности.

Аналогичные эксперименты были проведены в растворе 3-нормального хлорида калия (KCl). В водных растворах этот электролит практически не взаимодействует с полимером, его

влияние на степень набухания обусловлено только активностью воды, и объем гранул в нем существенно уменьшается. Всего в растворе KCl провели опыты на 17 гранулах. Результаты для пяти гранул приведены на рис. 4 и в табл. 3.

По результатам измерений пяти гранул получили: среднее значение V/V_0 — 0,44, медиана — 0,441, СКО — 0,007. Как и в предыдущих опытах

Таблица 2. Статистические характеристики гранул ПВС в воде

Table 2. Statistical characteristics of PVA granules in water

Характеристика	Гранула				Среднее по всем фото
	F2	F3	F4	F5	
Среднее	1,000	0,999	1,000	0,999	1,000
Медиана	0,999	1,000	1,000	1,000	0,999
СКО	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003
Размах	0,009	0,009	0,008	0,007	0,011
Максимум	1,005	1,004	1,004	1,004	1,005
Минимум	0,996	0,994	0,996	0,996	0,994

Таблица 3. Статистические характеристики равновесных относительных объемов гранул ПВС в растворе KCl (3,1 М)

Table 3. Statistical characteristics of the equilibrium relative volumes of PVA granules in KCl solution (3.1 M)

Характеристика	Гранула				
	A1	A2	A3	C4	C5
Среднее	0,445	0,436	0,445	0,444	0,433
Медиана	0,444	0,434	0,445	0,443	0,434
СКО	0,004	0,005	0,003	0,003	0,005
Размах	0,016	0,018	0,009	0,010	0,016
Максимум	0,455	0,446	0,448	0,449	0,440
Минимум	0,439	0,428	0,439	0,439	0,424

с водой, размах относительных объемов гранул внутри любой серии из 10 измерений не превышал 0,4 %. Размах средних объемов составил 1,2 %. Максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 3,1 %.

Для всех 17 гранул: среднее значение V/V_0 — 0,445, медиана — 0,445, СКО — 0,009, размах средних объемов — 2,2 %, максимальная разность V_i/V_0 между двумя фотографиями двух различных гранул — 5,6 %.

Заметим, что средние значения относительных объемов и медиан по всем измерениям в выборках отличаются не более чем на 0,5 %. Это позволяет говорить о том, что выборка из 5 гранул достаточно репрезентативна.

Для оценки воспроизводимости результатов набор из 17 гранул отмыли водой и повторно привели в равновесие с раствором KCl той же концентрации (3,1 М). В ходе эксперимента три гранулы разрушились из-за потери осмотической устойчивости, поэтому набор сократился до 14 гранул. Результаты для пяти гранул приведены в табл. 4.

Видно, что усредненные равновесные объемы для каждой гранулы в двух экспериментах отличаются не более чем на 0,8 %. Статистические характеристики испытаний близки, следовательно, результаты воспроизводятся. По результатам измерений пяти гранул: среднее значение V/V_0 — 0,445, медиана — 0,443, СКО — 0,008, размах средних объемов — 1,6 %, максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 3,4 %.

Для полного набора из 14 гранул получили: среднее значение относительного объема — 0,448, медиана — 0,449, СКО — 0,010, размах средних объемов для каждой гранулы — не более 2,7 %, максимальная разность V_i/V_0 между двумя фотографиями двух различных гранул — 4,4 %.

С помощью модифицированного теста Стьюдента [12] установили, что выборки из 17 и 14 гранул с вероятностью 0,95 принадлежат одной генеральной совокупности, что говорит о воспроизводимости эксперимента. С помощью критериев согласия Пирсона [13–15] и Колмогорова [16, 17] выявили, что отклонения оценки относи-

тельного объема единичной гранулы от среднего по ансамблю гранул подчиняются нормальному распределению с вероятностью 0,95.

Во всех трех выборках (из 17, 14 и объединенной выборке из 31 гранулы) разница среднего и медианы на порядок меньше СКО, что свидетельствует о симметричном распределении получаемых значений относительного объема относительно среднего арифметического. Это также косвенно подтверждает нормальное распределение значений в выборках.

Отметим, что отклонение усредненного объема пяти произвольных гранул от среднего по измерениям 30 гранул составило не более 1 и 1,5 % с вероятностями 85 и 98 % соответственно. Это было подтверждено прямым перебором экспериментальных данных (проверено 169 911 различных наборов из пяти гранул).

Для оценки влияния сорбции полимером растворенных веществ на погрешности определения равновесного объема анализировали поведение гранул ПВС в растворе $MgCl_2$ (1,5 М). Известно, что при переносе гранул сшитого ПВС из воды в раствор $MgCl_2$ степень набухания геля повышается [18]. Это происходит в результате образования Ван-дер-Ваальсовых связей между молекулами хлорида магния и полярными группами полимера, что приводит к увеличению количества сорбированной полимером воды.

Всего в растворе $MgCl_2$ провели опыты на 10 гранулах. Результаты для пяти гранул приведены на рис. 5 и в табл. 5. Получили: среднее значение V/V_0 — 1,134, медиана — 1,136, СКО — 0,011, размах средних объемов — 2,2 %, максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 4,9 % (для полного набора из 10 гранул: среднее значение относительного объема — 1,132, медиана — 1,135, СКО — 0,015, размах средних объемов — 2,7 %, максимальная разность V_i/V_0 между любыми двумя фотографиями двух различных гранул — 6,9 %).

В табл. 6 приведены результаты аналогичных экспериментов для растворов смешанных электролитов.

Видно, что разница медиан и соответствующих им средних не превышает 0,6 %. Это косвен-

Таблица 4. Воспроизводимость относительных объемов V/V_0 гранул ПВС в растворе KCl (3,1 М)

Table 4. Reproducibility of relative volumes V/V_0 of PVA granules in KCl solution (3.1 M)

V/V_0	Гранула					Среднее по всем фото
	A1	A2	A3	C4	C5	
Первый	0,445	0,436	0,445	0,444	0,433	0,440
Повторный	0,451	0,445	0,446	0,450	0,434	0,445
Модель разности	0,006	0,009	0,001	0,006	0,001	0,005

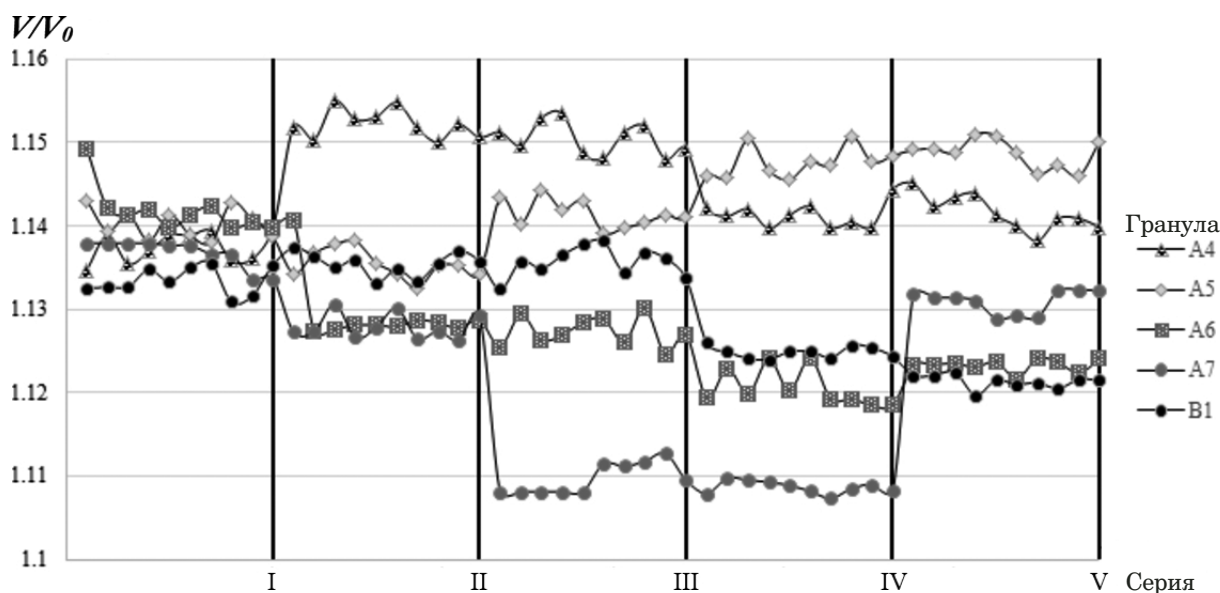


Рис. 5. Равновесные относительные объемы V/V_0 гранул ПВС в растворе $MgCl_2$ (1,5 М)

Fig. 5. Equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules in $MgCl_2$ solution (1.5 M)

но подтверждает нормальность распределения данных в выборках. Максимальная разность V_i/V_0 между двумя фотографиями двух различных гранул не превышает 6,9 %. Максимальное отклонение произвольного измерения относительного объема гранулы от среднего по всем измерениям составляет 3,5 %, размах средних объемов — не более 4,6 %, максимальное отклоне-

ние среднего относительного объема гранулы, полученного усреднением 50 измерений, от истинного — 2,3 %.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при однократном фотографирова-

Таблица 5. Статистические характеристики равновесных относительных объемов V/V_0 гранул ПВС в растворе $MgCl_2$ (1,5 М)

Table 5. Statistical characteristics of the equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules in $MgCl_2$ solution (1.5 M)

Характеристика	Гранула				
	A4	A5	A6	A7	B1
Среднее	1,145	1,143	1,128	1,123	1,130
Медиана	1,142	1,142	1,127	1,127	1,133
СКО	0,006	0,005	0,008	0,012	0,009
Размах	0,020	0,019	0,031	0,031	0,019
Максимум	1,155	1,153	1,149	1,138	1,138
Минимум	1,135	1,133	1,118	1,107	1,126

Таблица 6. Статистические характеристики равновесных относительных объемов V/V_0 гранул ПВС по всем растворам

Table 6. Statistical characteristics of the equilibrium relative volumes V/V_0 of PVA granules for all solutions

Характеристика	Раствор				
	KCl (3,1 М)	KCl – $MgCl_2$ (2,33/0,38 М)	KCl – $MgCl_2$ (1,55/0,75 М)	KCl – $MgCl_2$ (0,78/1,13 М)	$MgCl_2$ (1,5 М)
Среднее	0,445	0,669	0,831	0,975	1,132
Медиана	0,445	0,668	0,825	0,973	1,135
СКО	0,009	0,009	0,017	0,008	0,015
Размах средних	0,023	0,030	0,046	0,018	0,038
Размах по всем измеренным	0,056	0,050	0,069	0,040	0,069

нии произвольной гранулы оценка ее объема из-за несовершенства установки и несферичности гранулы может отличаться от ее реального объема на величину до 3,5 %. Статистическими методами можно учесть и в значительной мере скомпенсировать эти погрешности (многократным фотографированием — приборную погрешность, сменой ракурсов — несферичность), доведя погрешность на единичной грануле до 2,3 %.

Влияние несферичности гранулы на погрешности измерений значительно превосходит несовершенство измерительной системы. Для ее компенсации целесообразно: 1) отбирать в качестве сенсоров максимально сферичные гранулы; 2) увеличивать число смен ракурсов в наборе, в том числе за счет уменьшения числа фотографий с каждого ракурса до 5 – 6; 3) определять реперный объем V_0 с максимально возможной точностью.

Очевидно, что для кинетических экспериментов многоракурсная съемка не применима вследствие своей трудоемкости. Исключить влияние несферичности в этом случае можно, если зафиксировать гранулу в конкретном положении в ячейке. Например, для этого можно использовать гранулы, содержащие магнетит, и поместить их в ячейку в магнитном поле [19].

Для большего снижения погрешностей можно усреднять полученные результаты для нескольких гранул. Установили, что отклонения измеряемых объемов гранул от среднего по ансамблю подчиняются нормальному распределению. Оказалось, что пяти гранул достаточно, чтобы ошибка измерений не превышала 1,5 % от среднего по набору из 20 – 30 гранул с вероятностью более 95 %. Кроме того, степень набухания гранул воспроизводится в циклических экспериментах в пределах погрешности 1 %, что позволяет применять сенсор многократно.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2, 121122200109-7).

ЛИТЕРАТУРА

- Ogheard F., Cassette P., Boudaoud A. Development of an optical measurement method for «sampled» micro-volumes and nano-flow rates / Flow Measurement and Instrumentation. 2020. Vol. 73. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2020.101746
- Бондарев А. В., Жилиякова Е. Т., Демина Н. Б., Размахнин К. К. Исследование физико-химических характеристик цеолитов Холинского месторождения / Разработка и регистрация лекарственных средств. 2021. Т. 10. № 4. С. 65 – 71. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71
- Freeman D., Scatchard G. Volumetric Studies of Ion-Exchange Resin Particles Using Microscopy / J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. N 1. P. 70 – 74. DOI: 10.1021/j100885a012
- Кужугет Р. В., Анкушева Н. Н., Кадыр-оол Ч. О. и др. Золото-сульфидно-кварцевое рудопроявление Хаак-саир (западная Тува): возраст, рт-параметры, состав флюидов, изотопия S, O и C / Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 12. С. 148 – 163. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/2630
- Тиханова О. А., Гагарин А. Н., Токмачев М. Г. и др. Кинетика набухания геля поливинилового спирта в растворах органических кислот и их солей / Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 860 – 867. DOI: 10.17308/soipchrom.2021.21/3832
- Кудухова И. Г., Рудакова Л. В., Никитина С. Ю., Рудаков О. Б. Микрофотографическое определение эффектов набухания полимерных гранул в водно-спиртовых растворах / Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 3 – 4. С. 117 – 122.
- Агапов И. О., Феррапонтов Н. Б., Токмачев М. Г. и др. Свойства фаз полимерных гелей на основе шитого полистирола и влияние на них состава внешнего раствора / Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2019. Т. 60. № 5. С. 279 – 287.
- Gavlina O. T., Kargov S. I., Ivanov V. I. The concept of gel diffusion in the kinetics of swelling and shrinking of a polystyrene sulfonic acid ion exchanger in the K⁺ form / Sorption and Chromatographic Processes. 2021. Vol. 21. N 6. P. 794 – 804. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3824
- Хамдеев М. И., Ерин Е. А. Параметры плазмы в атомно-эмиссионном спектральном анализе фосфатных концентратов продуктов деления / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 2. С. 17 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-17-22
- Бабаян И. И., Токмачев М. Г., Иванов А. В., Феррапонтов Н. Б. Применение гранул шитого поливинилового спирта для определения состава растворов смесей электролитов / Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. № 8. С. 634 – 638. DOI: 10.1134/S0044450219080036
- Ямсков И. А., Буданов М. В., Даванков В. А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов / Биоорганическая химия. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728 – 1734.
- Dutilleul P., Clifford P., Richardson S., Hemon D. Modifying the *t*-Test for Assessing the Correlation Between Two Spatial Processes / International Biometric Society. 1993. Vol. 49. N 1. P. 305 – 314. DOI: 10.2307/2532625
- Гафарова Л. М., Завьялова И. Г., Мустафин Н. Н. Особенности применения критерия согласия Пирсона χ^2 / Экономические и социально-гуманитарные исследования. 2015. № 4(8). С. 63 – 67.
- Агапов Д. А., Агапов А. В., Балашов Н. А. Проверка группы измерений толщины прокладок на принадлежность нормальному распределению по критерию согласия Пирсона / Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева. 2021. № 46. С. 678 – 683.
- Оберенко А. В., Качин С. В., Сагалаков С. А. Сравнительное исследование пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды, методом газовой хроматографии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 8. С. 5 – 11. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-5-11
- Болдин М. В. О локальной мощности критериев типа Колмогорова и омега-квадрат в авторегрессии / Вестник Московского университета. Серия 1: Математика. Механика. 2019. № 6. С. 58 – 61.
- Орлов А. И. Непараметрические критерии согласия Колмогорова, Смирнова, омега-квадрат и ошибки при их применении / Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 97. С. 1 – 29.
- Saja A. K., Awham M. H., Rashed T. R. Synthesis and study of magnesium complexes derived from polyacrylate and polyvinyl alcohol and their applications as superabsorbent polymers /

Journal of the Mechanical Behavior of Materials. 2022. Vol. 31. P. 462 – 472. DOI: 10.1515/jmbm-2022-0053

19. **Иванов А. В., Смирнова М. А., Тиханова О. А. и др.** Гранулированный материал «поливиниловый спирт — магнетит» для применения в оптической микрометрии / Химическая технология. 2020. Т. 21. № 7. С. 301 – 308. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-7-301-308

REFERENCES

- Ogheard F., Cassette P., Boudaoud A.** Development of an optical measurement method for «sampled» micro-volumes and nano-flow rates / Flow Measurement and Instrumentation. 2020. Vol. 73. P. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2020.101746
- Bondarev A. V., Zhilyakova E. T., Demina N. B., Razmakhnin K. K.** Investigation of the physical and chemical characteristics of the zeolites of the kholinsky deposit / Razrab. Registr. Lekarstv. Sredstv. 2021. Vol. 10. N 4. P. 65 – 71 [in Russian]. DOI: 10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71
- Freeman D., Scatchard G.** Volumetric Studies of Ion-Exchange Resin Particles Using Microscopy / J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. N 1. P. 70 – 74. DOI: 10.1021/j100885a012
- Kuzhuget R. V., Ankusheva N. N., Kadyr-ool C. O., et al.** Khaak-sair gold-sulfide-quartz ore occurrence (western Tuva): dating, pt parameters, fluid composition, and isotopes of S, O and C / Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Georesursov. 2021. Vol. 332. N 12. P. 148 – 163 [in Russian]. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/2630
- Tikhanova O. A., Gagarin A. N., Tokmachev M. G., et al.** Swelling kinetics of polyvinyl alcohol gel in solutions of organic acids and their salts / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2021. Vol. 21. N 6. P. 860 – 867 [in Russian]. DOI: 10.18799/24131830/2021/12/2630
- Kudukhova I. G., Rudakova L. V., Nikitina S. Yu., Rudakov O. B.** Microphotographic determination of the effects of swelling of polymer granules in water-alcohol solutions / Nauchn. Vestn. Voronezh. Gos. Arkhitekt.-Stroit. Univ. 2011. Vol. 3 – 4. P. 117 – 122 [in Russian].
- Agapov I. O., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G., et al.** Phase properties of polymer gels and influence of the composition of the external solution / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2019. Vol. 74. N 5. P. 209 – 215 [in Russian].
- Gavlina O. T., Kargov S. I., Ivanov V. I.** The concept of gel diffusion in the kinetics of swelling and shrinking of a polystyrene sulfonic acid ion exchanger in the K⁺ form / Sorption and Chromatographic Processes. 2021. Vol. 21. N 6. P. 794 – 804. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3824
- Khamdeev M. I., Erin E. A.** Plasma parameters in atomic-emission spectral analysis of phosphate concentrates of the fission products / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 2. P. 17 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-17-22
- Babayan I. L., Ivanov A. V., Ferapontov N. B., Tokmachev M. G.** Using crosslinked polyvinyl alcohol granules for the determination of the composition of mixed electrolyte solutions / Zh. Anal. Khimii. 2019. Vol. 74. N 8. P. 834 – 838 [in Russian]. DOI: 10.17308/soipchrom.2021.21/3832
- Yamskov I. A., Budanov M. V., Davankov V. A.** Hydrophilic carriers based on polyvinyl alcohol for enzyme immobilization / Bioorg. Khimiya. 1979. Vol. 5. N 11. P. 1728 – 1734 [in Russian].
- Dutilleul P., Clifford P., Richardson S., Hemon D.** Modifying the *t*-Test for Assessing the Correlation Between Two Spatial Processes / International Biometric Society. 1993. Vol. 49. N 1. P. 305 – 314. DOI: 10.2307/2532625
- Gafarova L. M., Zavyalova I. G., Mustafin N. N.** On Pearson's chi-square test application features / Ékon. Sots.-Gum. Issl. 2015. N 4(8). P. 63 – 67 [in Russian].
- Agapov D. A., Agapov A. V., Balashov N. A.** Checking group measurements of gaskets for the loss of normality of distribution according to Pearson's chi-squared test / Mordov. Gos. Univ. im. N. P. Ogareva. 2021. N 46. P. 678 – 683 [in Russian].
- Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Comparative study of plastic smoking mixtures containing synthetic cannabinoids using gas chromatography / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2020. Vol. 86. N 8. P. 5 – 11 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-5-11
- Boldin M. V.** Local power of Kolmogorov's and Omega-squared type criteria in autoregression / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 1. Matem. Mekh. 2019. Vol. 74. N 6. P. 249 – 252 [in Russian].
- Orlov A. I.** Nonparametric goodness-of-fit Kolmogorov, Smirnov, omega-square tests and the errors in their application / Politem. Set. Élektron. Nauch. Zh. Kuban. Gos. Agrar. Univ. 2014. N 97. P. 1 – 29 [in Russian].
- Saja A. K., Awham M. H., Rashed T. R.** Synthesis and study of magnesium complexes derived from polyacrylate and polyvinyl alcohol and their applications as superabsorbent polymers / Journal of the Mechanical Behavior of Materials. 2022. Vol. 31. P. 462 – 472. DOI: 10.1515/jmbm-2022-0053
- Ivanov A. V., Smirnova M. A., Tikhanova O. A., et al.** Granular material «polyvinyl alcohol — magnetite» for use in optical micrometry / Khim. Tekhnol. 2020. Vol. 21. N 7. P. 301 – 308 [in Russian]. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-7-301-308

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-51-61>**ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ
НА РАСКРЫТИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ СКВОЗНЫХ ТРЕЩИН
В ЭЛЕМЕНТАХ ТРУБОПРОВОДОВ**© Александр Георгиевич Казанцев^{1*}, Олег Максимович Петров¹,
Леонид Михайлович Соков²¹ НПО «ЦНИИТМАШ», 115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская, д. 4; *e-mail: agkazantsev@cniitmash.com² ОКБ ГИДРОПРЕСС, Россия, 142103, Московская обл., г. Подольск, ул. Орджоникидзе, д. 21.

*Статья поступила 28 ноября 2022 г. Поступила после доработки 29 декабря 2022 г.
Принята к публикации 30 января 2023 г.*

Рассмотрено влияние остаточных напряжений в трубе Ду850 из стали 10ГН2МФА с аустенитной наплавкой, сварочных напряжений в монтажном кольцевом шве трубопровода и остаточных напряжений в криволинейном отводе Ду350 (сталь 08Х18Н10Т), возникающих при его изготовлении пластическим деформированием, на раскрытие и стабильность сквозных трещин. Расчеты остаточных напряжений выполнены с использованием метода конечных элементов (МКЭ). Показано, что остаточные напряжения вызывают изменения размеров и формы канала истечения, расхода теплоносителя, величины J -интеграла в вершине трещин. При относительно невысоких рабочих напряжениях берега коротких трещин за счет действия остаточных напряжений могут смыкаться с внутренней стороны стенки трубы, приводя к уменьшению или прекращению течи. При достаточно высоких рабочих напряжениях эффект от действия остаточных напряжений на протяженные трещины обратный — изменение формы канала истечения (увеличение раскрытия берегов трещины на наружной поверхности трубы) приводит к уменьшению трения потока теплоносителя о берега трещины и, соответственно, к увеличению объема течи. Представлены результаты испытаний внутренним давлением и изгибающим моментом натурных моделей элементов прямого участка трубопровода со сварным швом и криволинейного отвода Ду350 с искусственно созданными дефектами. Показано, что при испытании моделей из начальных дефектов развиваются локальные сквозные трещины, которые остаются стабильными при максимальных расчетных нагрузках (нормальные условия эксплуатации плюс максимальное расчетное землетрясение), что соответствует результатам выполненных расчетов и отвечает требованиям применимости концепции «течь перед разрушением».

Ключевые слова: наплавка; остаточные напряжения; сварной шов; криволинейный отвод; сквозная трещина; течь перед разрушением; расход теплоносителя; метод конечных элементов.

**THE IMPACT OF RESIDUAL TECHNOLOGICAL STRESSES ON THE OPENING
AND STABILITY OF THROUGH CRACKS IN PIPELINE ELEMENTS**© Aleksandr G. Kazantsev,^{1*} Oleg M. Petrov,¹ Leonid M. Sokov²¹ NPO "CNIITMASH", 4, Sharikopodshipnikovskaya ul., Moscow, 115088, Russia; *e-mail: agkazantsev@cniitmash.com² OKB GIDROPRESS, 21, Ordzhonikidze ul., Podolsk, Moscow obl., 142103, Russia

Received November 28, 2022. Revised December 29, 2022. Accepted January 30, 2023.

The impact of residual stresses in a DN850 pipe (steel 10GN2MFA) with austenitic cladding, welding stresses in the mounting annular seam of the pipeline, and residual stresses arising in a curvilinear branch DN350 (steel 08Kh18N10T) during manufacture by plastic deformation on the opening and stability of through cracks is considered. Calculations of residual stresses are performed using the finite element method (FEM). It is shown that residual stresses cause a change in the size and shape of the outflow channel, the coolant flow rate, and the value of the J -integral at the crack tip. In case of short cracks and relatively low operating stresses, the crack edges can close on the inside of the pipe wall due to the action of residual stresses thus leading to a decrease or cessation of the leak. A reversed effect of residual stresses

on extended cracks is observed at rather high operating stresses: change in the shape of the outflow channel (an increase in the opening of the crack edges on the outer surface of the pipe) leads to a decrease in the friction of the coolant flow against the crack edges and, hence, to an increase in the leak volume. The results of testing full-scale models of elements of a straight section of the pipeline with a welded seam and a curvilinear branch DN350 with artificially created defects by internal pressure and bending moment are presented. It is shown that local through cracks develop from initial defects, which remain stable at maximum design loads (normal operating conditions plus maximum design earthquake) which matches the calculation results and meets the requirements of the applicability of the concept of “leak before break”.

Keywords: surfacing; residual stresses; weld; curved tap; through crack; leak before break; coolant flow; finite element method.

Введение

Существующие нормативные подходы к обоснованию прочности трубопроводов АЭС допускают возможность образования сквозных дефектов. Для минимизации последствий наступления таких событий разрабатывают системы безопасности. В основе одной из таких систем лежит концепция «течь перед разрушением» (ТПР) [1 – 8]. Данная концепция постулирует возникновение течи через относительно устойчивую трещину, предшествующую полному разрушению трубопровода. Концепция ТПР направлена на предупреждение разрывов трубопроводов полным сечением, что обеспечивает смягчение требований к системам безопасности. Реализация сценария ТПР означает следующее: если образуется сквозная трещина, она создает течь, обнаруживаемую в режиме нормальной эксплуатации, оставаясь стабильной при максимальной расчетной нагрузке.

Действующие нормативные методики расчета на ТПР (ГОСТ Р 58328. «Трубопроводы атомных станций. Концепция «течь перед разрушением», US NRC Standard Review Plan, 3.6.3 “Leak Before Break Evaluation Procedures” и др.) не учитывают в полной мере влияние остаточных напряжений на раскрытие сквозных трещин и, соответственно, на величину утечки теплоносителя.

В данной работе рассмотрено несколько элементов трубопровода с остаточными напряжениями — прямая труба Ду850 из стали 10ГН2МФА с аустенитной наплавкой, монтажный шов в трубопроводе Ду350 из стали 08X18Н10Т и криволинейный отвод Ду350 из стали 08X18Н10Т, изготовленный пластическим деформированием.

Влияние остаточных напряжений в аустенитной наплавке на раскрытие сквозных трещин в трубопроводах, изготовленных из перлитной низколегированной стали исследовалось ранее [9 – 14]. Было показано, что возникающие в наплавке при рабочей температуре сжимающие напряжения, обусловленные разницей коэффициентов температурного расширения (КТР) металла наплавки и основного металла, препятствуют

раскрытию сквозных трещин и уменьшают размеры течи. Расчеты в указанных работах выполнены в предположении, что остаточные напряжения полностью снимаются при гидроиспытаниях. Кроме того, не исследовано изменение формы канала истечения теплоносителя вследствие отличия КТР и действия ОН.

Методика и результаты расчетов

Ниже представлены результаты уточненного численного МКЭ-анализа влияния остаточных напряжений, возникающих при изготовлении аустенитной наплавки, на раскрытие сквозных трещин с учетом всей технологической цепочки, включая наплавление металла на внутреннюю поверхность трубы (за один проход), термообработку (ТО), гидроиспытания (ГИ).

Расчеты выполнены применительно к главному циркуляционному трубопроводу (ГЦТ) Ду850 на АЭС типа ВВЭР-1000, имеющему толщину 70 мм, которая включает толщины основного металла (сталь 10ГН2МФА) — 63 мм и антикоррозионной наплавки (сталь 08X18Н10Т) — 7 мм (рис. 1, а). Рабочее давление в ГЦТ — 16,2 МПа, температура — 300 °С. Изготовление наплавки моделировали путем активации элементов наплавки с начальной температурой 1500 °С.

На рис. 1, б показано полученное распределение компонент осевых напряжений по толщине трубы (расстояние отсчитывали от внутренней поверхности трубы к наружной) после изготовления наплавки (ее охлаждения до 20 °С), проведения ТО, ГИ и приложения рабочей температуры и давления. Видно, что после ТО (нагрев до 650 °С с выдержкой 30 ч), ГИ и разгрузки остаточные напряжения в наплавке снимаются не полностью, а уменьшаются примерно с 280 до 135 МПа. При нагреве до рабочей температуры в наплавке действуют сжимающие напряжения до 80 МПа.

Для определения влияния наплавки на раскрытие поперечных трещин различной длины выполнен ряд расчетов с варьированием азимутального угла трещины 2φ в диапазоне от 0 до

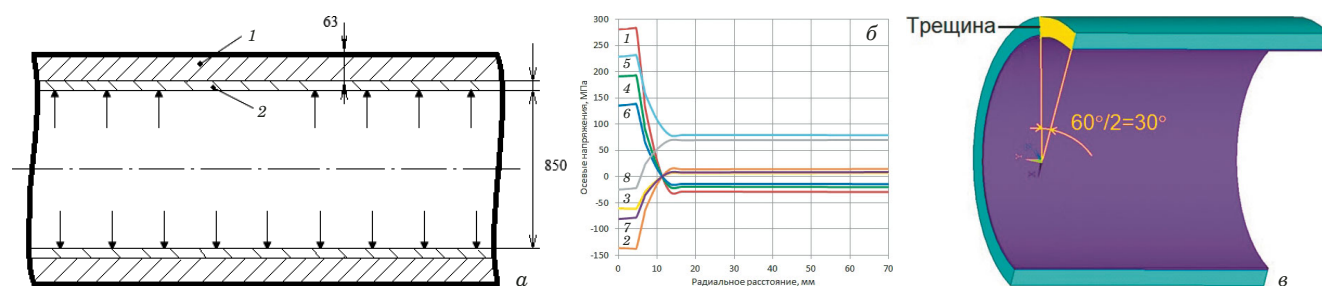


Рис. 1. Результаты исследования ГЦТ ДУ 850: *a* — сечение трубопровода (1 — основной металл, 2 — наплавка); *b* — распределение осевых напряжений по толщине трубы (1 — ОН после наплавки, 20 °С; 2 — нагрев до 650 °С; 3 — после выдержки 30 ч при 650 °С; 4 — после охлаждения до 20 °С; 5 — при ГИ; 6 — после ГИ; 7 — нагрев до рабочей температуры 300 °С; 8 — приложение давления 16 МПа); *c* — геометрическая модель со сквозной трещиной ($2\varphi = 60^\circ$)

Fig. 1. Results of testing DN850 pipeline: *a* — section of the pipeline with surfacing (1 — base metal, 2 — cladding); *b* — distribution of axial stresses through-the-thickness of the pipe (1 — residual stress after cladding, 20 °C; 2 — heating up to 650 °C; 3 — after keeping for 30 h at 650 °C; 4 — after cooling to 20 °C; 5 — at hydro-testing; 6 — after hydro-testing; 7 — heating to an operating temperature of 300 °C; 8 — under pressure of 16 MPa); *c* — geometric model with a through crack ($2\varphi = 60^\circ$)

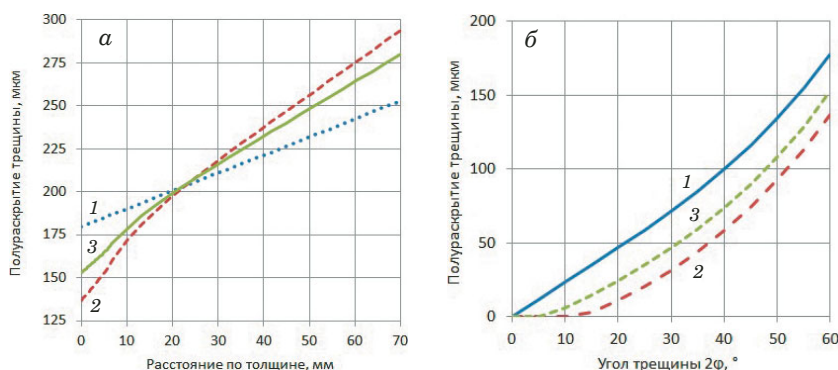


Рис. 2. Зависимости полураскрытия трещины от расстояния по толщине трубы (*a*) и полураскрытия трещины на внутренней поверхности от углового размера трещины (*b*): 1 — труба без наплавки; 2 — с наплавкой без учета ОН; 3 — наплавка с учетом ОН

Fig. 2. Dependences of the crack half-opening on the distance through-the-thickness of the pipe wall (*a*) and the crack half-opening on the inner surface on the angular size of the crack (*b*): 1 — pipe without cladding; 2 — with cladding without residual stress; 3 — cladding with residual stress

60° (рис. 1, *c*). Трещина моделировалась раскреплением узлов конечных элементов.

Влияние ОН на полураскрытие поперечной сквозной трещины протяженностью 60° показано на рис. 2. Здесь приведены значения полураскрытия трещины по толщине стенки в трубе без наплавки (1), в трубе с наплавкой без учета ОН (2) и с учетом ОН после ТО и ГИ (3) при нагружении рабочими давлением и температурой. Точка с нулевой координатой на горизонтальной оси соответствует внутренней поверхности трубы.

Из рис. 2, *a* видно, что ОН снижают эффект от разницы КТР металла наплавки и основного металла трубы. Наличие наплавки приводит к изменению угла раскрытия трещины — снижению раскрытия на внутренней поверхности и увеличению — на наружной. Трещины небольшой протяженности (при азимутальных углах трещины $2\varphi < 6^\circ$) при наличии ОН не раскрываются (рис. 2, *b*).

Аналогичные эффекты получены при оценке влияния ОН в монтажном шве и криволинейном отводе аустенитного соединительного трубопровода Ду350 из стали 08X18H10T для АЭС с ВВЭР на раскрытие сквозных трещин и форму канала истечения.

ОН в сварном кольцевом шве (рис. 3, *a*) определяли на основе моделирования многопроходной сварки [15] с использованием сварочной проволоки 04X19H11M3. Результаты расчета распределения компонент напряжений по толщине трубы в центральной части шва приведены на рис. 3, *b*.

На рис. 4 показано изменение полураскрытия сквозной кольцевой трещины длиной 250 мм в сварном шве по толщине трубы (точка с нулевой координатой на горизонтальной оси соответствует внутренней поверхности трубы) при действии рабочего давления 16,2 МПа, $T = 350^\circ\text{C}$ и значениях изгибающего момента M , равных 0,240 кН·м (режим нормальной эксплуатации

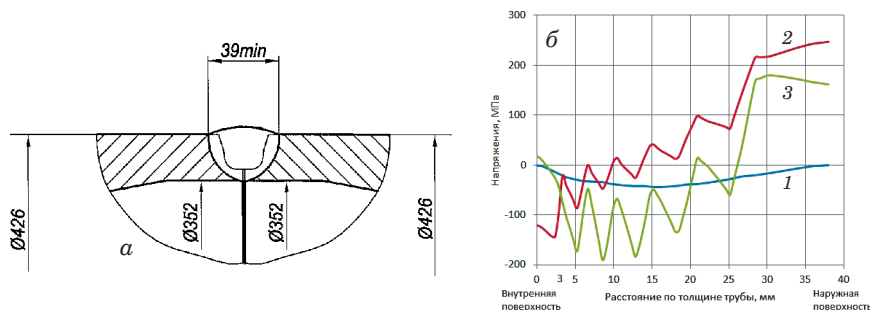


Рис. 3. Схема сварного шва в прямой трубе (а) и распределения компонент напряжений по толщине трубы в середине сварного шва (б): 1 – 3 — радиальные, тангенциальные, осевые напряжения соответственно

Fig. 3. Scheme of the weld in a straight pipe (а) and distribution of stress components through-the-thickness of the pipe in the middle of the weld: 1 — radial stresses; 2 — tangential; 3 — axial

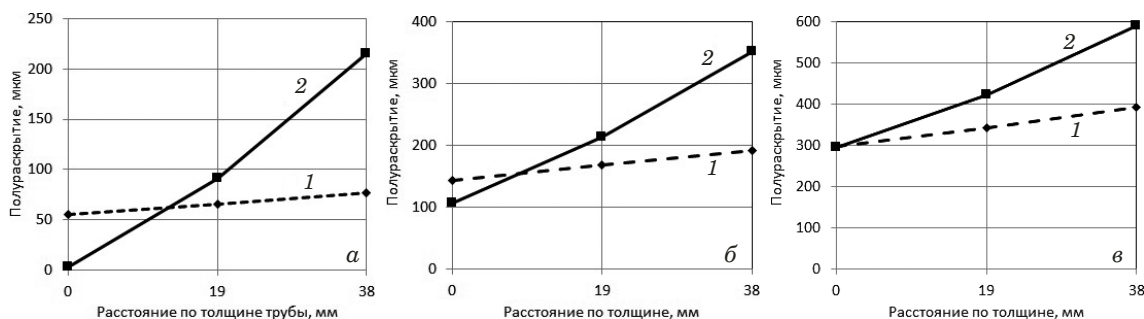


Рис. 4. Распределение полураскрытия трещины в сварном шве по толщине трубы: а — при действии рабочего давления; б — при действии рабочего давления и изгибающего момента $M = 240 \text{ кН} \cdot \text{м}$; в — при действии рабочего давления и изгибающего момента $M = 570 \text{ кН} \cdot \text{м}$ (1 и 2 без ОН и с ОН)

Fig. 4. Distribution of the crack half-opening in the weld through-the-thickness of the pipe: а — under the action of working pressure; б — under the action of working pressure and bending moment $M = 240 \text{ кН} \cdot \text{м}$; с — under the action of working pressure and bending moment $M = 570 \text{ кН} \cdot \text{м}$ (1 — without residual stress; 2 — with residual stress)

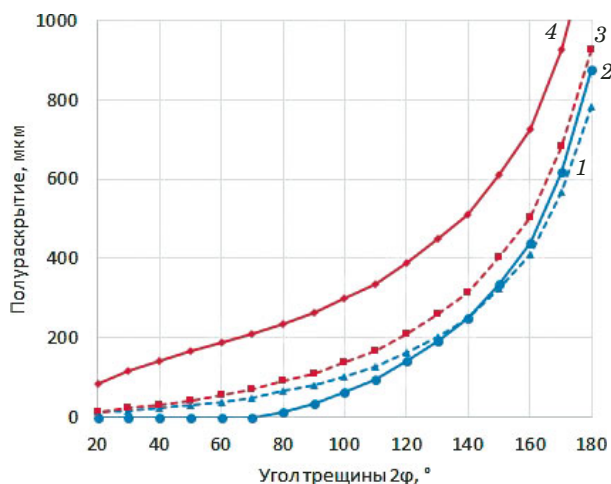


Рис. 5. Зависимости полураскрытия трещины в сварном шве от величины угла 2φ без ОН (пунктирные кривые) и с ОН (сплошные кривые): 1 — без ОН, внутренняя поверхность; 2 — с ОН, внутренняя поверхность; 3 — без ОН, наружная поверхность; 4 — с ОН, наружная поверхность.

Fig. 5. Dependence of the crack half-opening in a weld on the magnitude of the angle 2φ without residual stress (dotted curves) and with residual stress (solid curves): 1 — without residual stress, inner surface; 2 — with residual stress, inner surface; 3 — without residual stress, outer surface; 4 — with residual stress, outer surface

НЭ) и $M = 570 \text{ кН} \cdot \text{м}$ (режим НЭ плюс максимальное расчетное землетрясение МРЗ). Приведены значения полураскрытия от внешних нагрузок (кривая 1) и от суммарного воздействия остаточных напряжений и внешних нагрузок (кривая 2). Видно, что ОН вызывают поворот берегов и увеличение угла раскрытия трещины, что наиболее выражено при относительно небольших рабочих напряжениях (при $M = 0$ и $M = 240 \text{ кН} \cdot \text{м}$).

На рис. 5 приведены результаты расчетов раскрытия сквозной трещины с прямыми берегами в сварном шве в зависимости от ее протяженности (азимутального угла) при действии рабочего давления ($M = 0$). Трещины небольшой протяженности (до угла 70 градусов) являются закрытыми (при $P = 16,2 \text{ МПа}$). При $2\varphi > 70$ градусов трещины раскрываются, с увеличением протяженности трещин раскрытие становится больше.

Влияние остаточных напряжений на раскрытие трещины на внутренней поверхности трубы (синие линии) с увеличением протяженности трещины снижается и становится несущественным при $2\varphi > 140^\circ$.

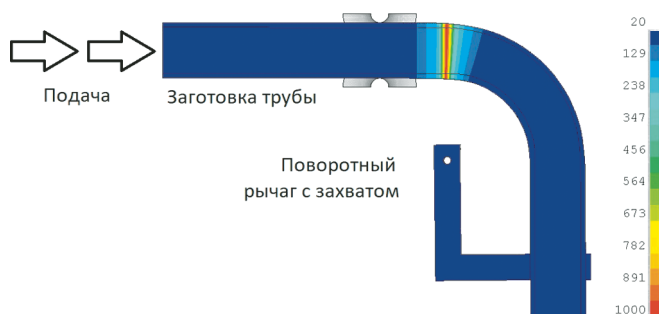


Рис. 6. Схема процесса изготовления отвода с полем температур

Fig. 6. Scheme of the process of manufacturing a pipe elbow with a temperature field

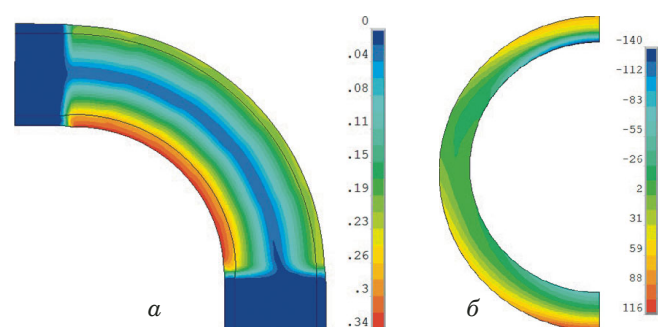


Рис. 7. Распределение интенсивности остаточных деформаций (отн. ед.) в продольном (а) и остаточных окружных напряжений (МПа) в поперечном (б) сечениях отвода

Fig. 7. Distribution of the intensity of residual deformations (rel. units) in the longitudinal (a) and residual circumferential stresses (MPa) in the transverse (b) section of the pipe elbow

Для определения ОН в криволинейном отводе выполнено моделирование с использованием МКЭ процесса изготовления криволинейного отвода радиусом 1200 мм из трубы $\varnothing 426 \times 40$ мм (сталь 08X18H10T) [16].

Трубу сгибали на трубогибочном станке с локальным нагревом током высокой частоты (ТВЧ) и водяным охлаждением. Схема изготовления гнutoго отвода показана на рис. 6. При гибке трубу-заготовку закрепляли в зажимах подающей каретки и поворотного рычага — водила. Нагревали узкий кольцевой участок. Трубу перемещали через направляющие и при повороте рычага (водила), толкаемого трубой, изгибали нагретый участок. Гибкой последовательно нагретых участков движущейся трубы формировали согнутый участок отвода. Ввиду наличия симметрии моделировали 1/2 часть трубы и захвата.

Распределение остаточных деформаций и напряжений в изготовленном отводе представлено на рис. 7.

В МКЭ-модель отвода с остаточными напряжениями в растянутую и сжатую зоны были им-

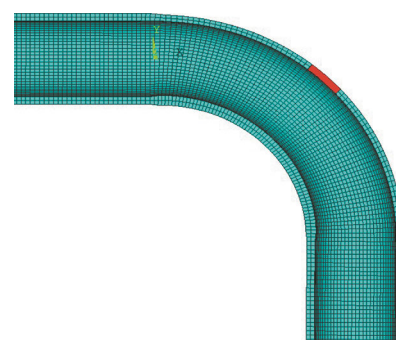


Рис. 8. Отвод с продольной сквозной трещиной (выделена красным цветом) на растянутых волокнах

Fig. 8. Pipe elbow with a longitudinal through crack (highlighted in red) on stretched fibers

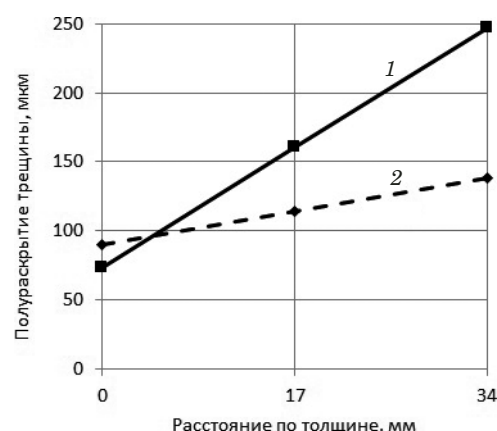


Рис. 9. Изменение по толщине полуоткрытия трещины в отводе Ду350 в зоне растянутых волокон: 1 и 2 — без ОН и с ОН

Fig. 9. Change in the crack half-opening in DN350 branch in the zone of stretched fibers (1 — without residual stress, 2 — with residual stress)

плементированы продольные и поперечные сквозные трещины различной длины (от 10 до 300 мм). Как и в ранее рассмотренных случаях, действие ОН в большей степени проявилось на коротких трещинах, которые могут оставаться замкнутыми даже при приложении рабочего давления.

Изменение раскрытия берегов трещины и формы канала истечения при действии ОН показано на примере сквозной продольной трещины длиной 150 мм на растянутой стороне отвода (рис. 8). Приведены значения полуоткрытия трещины (рис. 9) только от давления (кривая 1) и от суммарного воздействия остаточных напряжений и давления (кривая 2). Как и для поперечной трещины в сварном шве (см. рис. 4), ОН приводят к уменьшению раскрытия трещины на внутренней стороне стенки отвода и увеличению на наружной (см. рис. 9). Данный результат объясняется характером распределения ОН по тол-

Таблица 1. Влияние остаточных напряжений на величину течи**Table 1.** The effect of residual stresses on the amount of leakage

Трубопровод	Длина трещины, мм	Параметр шероховатости, мкм	Давление, МПа	Изгибающий момент, кН · м	Течь, л/мин	
					без ОН	с ОН
Ду850 с наплавкой	460	75	16,2	0 (НЭ)	83	89
Ду350 сварной шов	250	10	16,2	0	23	2,3
				240 (НЭ)	148	180
				570	560	672
Отвод Ду350	150	10	16,2	0 (НЭ)	34,5	45,9

Примечание. НЭ — нормальная эксплуатация.

щине стенки в шве и отводе — на внутренней поверхности действуют сжимающие ОН, а на наружной — растягивающие (см. рис. 3, б, рис. 7, б).

Полученные результаты позволили оценить объем утечки теплоносителя через сквозные трещины с учетом влияния ОН. Величину течи (на примере однофазного истечения) через сквозные трещины оценивали в соответствии с ГОСТ Р 58328.

Величину расхода теплоносителя через сквозную трещину определяли соотношением

$$Q = C_D \sqrt{p_0 \rho_0} WL, \quad (1)$$

где L — длина трещины на срединной поверхности; p_0 и ρ_0 — давление и плотность воды на входе в трещину, $W = (W_{ex} + W_{in})/2$ — среднее значение раскрытия трещины на наружной (W_{ex}) и внутренней (W_{in}) поверхностях; C_D — коэффициент расхода, учитывающий влияние на объем утечки различия в раскрытиях на наружной и внутренней поверхностях, длину канала истечения, а также трение теплоносителя о берега трещины. Коэффициент расхода

$$C_D = \frac{1 - d^2}{1 + \sqrt{2af/W}}, \quad (2)$$

где $f = (3,64 \log(2W/\mu) - 2,636)^{-2}$ — коэффициент трения; μ — параметр шероховатости, зависящий от морфологии трещины; $d = (W_{ex} - W_{in})/2W$ — параметр расхождения трещины.

С использованием зависимости (1) установлен объем течи в рассмотренных элементах трубопроводов без учета и с учетом ОН (табл. 1).

Расчеты величины течи для трещины в сварном шве при действии постоянного давления и варьировании величины изгибающего момента показали, что при отсутствии изгибных напряжений ($M = 0$) и, соответственно, небольшом раскрытии трещины ОН уменьшают течь, а при действии изгибающего момента M , равного 240 и

570 кН · м, раскрывающего трещину, — увеличивают (см. табл. 1).

Такой результат объясняется тем, что ОН оказывают двойное влияние. Поворот берегов трещины за счет действия ОН, с одной стороны, уменьшает раскрытие трещины на внутренней поверхности, что снижает объем течи. С другой стороны, раскрытие трещины на наружной поверхности приводит к уменьшению трения в выходной части канала истечения, что способствует увеличению течи. Таким образом, объем течи будет зависеть от того, вклад какого из этих факторов является преобладающим.

При нагрузках, соответствующих нормальной эксплуатации, во всех рассмотренных элементах ОН увеличивают течь, величина которой превышает более чем с 10-кратным запасом чувствительность систем контроля течей АЭС (1,9 л/мин). Таким образом, неучет ОН при НЭ дает консервативную оценку.

Применительно к условиям нагружения соединительного трубопровода Ду350 оценивали влияние ОН на стабильность трещин. Наиболее нагруженным элементом данного трубопровода является прямой участок со сварным швом при действии максимальных расчетных нагрузок (НЭ + МРЗ) — внутреннего давления 16,2 МПа и изгибающего момента 570 кН · м.

Анализ стабильности кольцевой трещины в сварном шве выполняли с использованием J -интегралов. Расчет J -интегралов в вершине трещины проводили методом объемного интегрирования по девяти контурам. Фронт дефектов моделировали вырожденными сингулярными элементами.

Расчеты, выполненные для глубокой (85 % от толщины стенки) несквозной протяженной трещины длиной 250 мм в сварном шве, показали, что сценарий, при котором такая трещина может развиваться в неустойчивую трещину и привести к разрушению полным сечением, нереализуем.

Максимальные значения J -интеграла соответствуют средней по длине части трещины, а минимальные — ее краям. Из этого следует, что

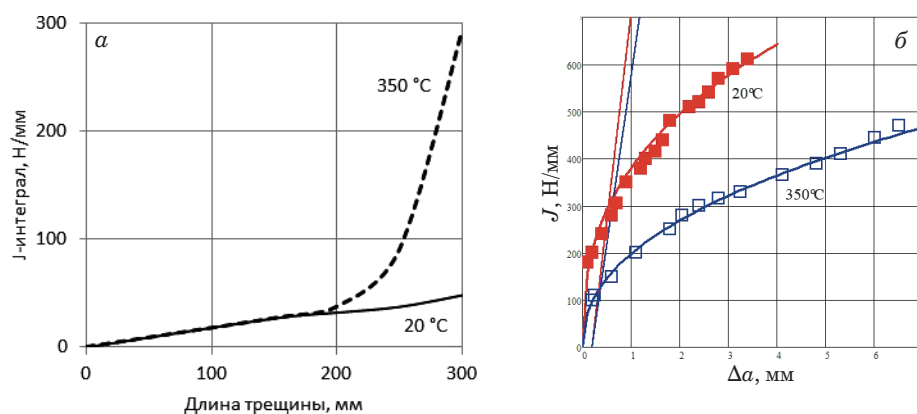


Рис. 10. Зависимости максимального значения J -интеграла для сквозной трещины от ее длины при НЭ + МРЭ (а) и $J - R$ кривые для металла шва (б)

Fig. 10. Dependence of the maximum value of J -integral for a through crack on the crack length under normal condition plus maximum calculated design earthquake (а) and $J - R$ curves for the weld metal (б)

рост трещины будет происходить в ее центральной части и преимущественно — в направлении толщины стенки. Без учета ОН максимальная величина J -интеграла в вершине указанной поверхностной трещины при максимальной расчетной нагрузке составляет около 80 кН/м, при наличии ОН — не превышает 60 кН/м, что ниже значения, соответствующего подрастанию трещины на 0,2 мм, полученного для металла шва ($J_{0,2} = 115$ кН/м при $T = 350$ °С).

Для сквозной трещины длиной 250 мм в сварном шве при действии внутреннего рабочего давления и изгибающего момента $M = 570$ кН · м величина J -интеграла при отсутствии ОН составляет 82 кН/м, а при наличии ОН она возрастает до 100 Н/мм, что ниже соответствующего значения $J_{0,2}$. Таким образом, сквозная трещина длиной 250 мм является стабильной.

Стабильность трещины будет сохраняться при увеличении изгибающего момента по крайней мере до 1000 кН · м. В этом случае величина J -интеграл возрастет до 275 Н/мм. Указанному значению соответствует вязкий подрост трещины на 2 мм (рис. 10, б). При таком подходе условие стабильности трещины в режиме НЭ + МРЭ сохраняется в случае выполнения неравенства

$$(\partial J/\partial c)_a < (\partial J/\partial c)_{mat}, \quad (3)$$

где $(\partial J/\partial c)_a = 4,1$ Н/мм² — производная по J - R кривой от приложенной нагрузки для трещины длиной 250 мм (см. рис. 10, а, кривая для $T = 350$ °С); $(\partial J/\partial c)_{mat} = 60$ Н/мм² — производная по $J - R$ кривой для металла шва в точке с $J = 275$ Н/мм (см. рис. 10, б, кривая для $T = 350$ °С).

Расчетная длина трещины в металле шва, вызывающая регистрируемую течь 19,1 л/мин, составляет 120 мм без учета ОН и 114 мм при

учете ОН. Принятая при расчете стабильности (1) длина сквозной трещины 250 мм более чем в два раза превышает длину трещин, создающих указанную течь, что соответствует требованиям выполнения концепции ТПР по величине запаса.

Для сквозных продольных трещин в растянутой наиболее нагруженной зоне отвода условие стабильности (1) для трещин длиной до 250 мм выполняется с большим запасом в силу более высокого уровня свойств и меньшей нагруженности отвода.

Методика и результаты испытаний

Для подтверждения стабильности поверхностных трещин при максимальных расчетных нагрузках и демонстрации реализации сценария по типу «течь перед разрушением» с образованием стабильных сквозных трещин проведены натурные испытания моделей прямого участка трубы Ду350 со сварным швом и отвода из стали 08X18H10T.

В связи со сложностью полной имитации условий нагружения трубопровода на стадии развития разрушения при $T = 350$ °С испытания выполняли при $T = 20$ °С.

Необходимо отметить, что в случае малопластичных материалов понижение температуры может привести к хрупкому разрушению после относительно небольшого стабильного подраста трещины. В этом отношении испытания моделей при $T = 20$ °С являются более консервативными.

Были испытаны две модели с трещиной в сварном шве. В одной из моделей трещина имела докритические размеры: длину вдоль шва — около 250 мм; глубину — примерно 85 % от толщины стенки (рис. 11, а).

В испытаниях по режиму НЭ + МРЭ для консервативности изгибающий момент был увели-

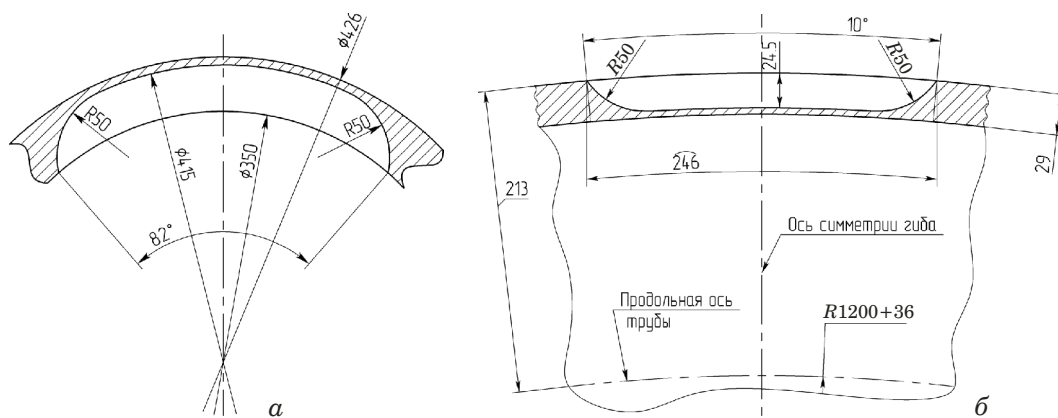


Рис. 11. Размеры исходных дефектов в сварном шве (*a* — поперечное сечение) и в растянутой зоне отвода (*b* — продольное сечение)

Fig. 11. Dimensions of initial defects in the weld (*a* — cross section) and in the stretched elbow zone (*b* — longitudinal section)

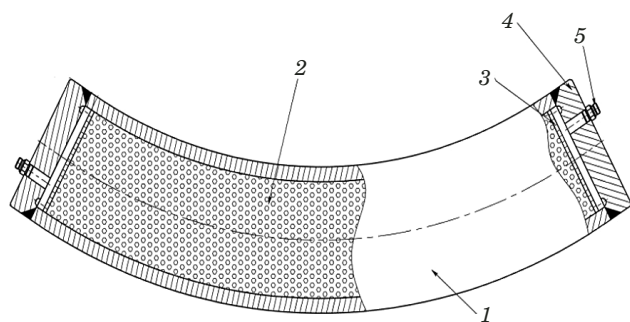


Рис. 12. Модель отвода в сборе: 1 — криволинейный отвод; 2 — галька; 3 — сетка ограничительная; 4 — заглушка; 5 — штуцер

Fig. 12. The model of the pipe elbow assembly: 1 — pipe elbow; 2 — pebble; 3 — restrictive mesh; 4 — plug; 5 — fitting

чен до 630 кН/м, максимальное давление — 17,6 МПа.

При указанных нагрузках максимальная величина J -интеграла для поверхностной трещины длиной 250 мм с учетом ОН составила около 90 Н/мм, что меньше $J_{0,2} = 290$ Н/мм ($T = 20$ °С). Страгивание трещины возможно при увеличении изгибающего момента примерно до 1100 кН·м, что на 30 % больше, чем максимальный расчетный момент.

Для оценки реальных критических размеров трещины во второй модели был создан более протяженный трещиноподобный дефект с длиной по внутренней поверхности 450 мм, которая превышает длину критического сквозного дефекта. В этом случае страгивание трещины, соответствующее условию $J = J_{0,2}$, происходит при изгибающем моменте $M = 500$ кН·м.

В модели отвода был подготовлен глубокий продольный трещиноподобный дефект длиной 250 мм на растянутой стороне (рис. 11, б), где металл имеет более низкие, чем в зоне сжатия и

у нейтральной оси, механические свойства и характеристики вязкости разрушения. Для трещины такой длины при давлении 17,6 МПа максимальная величина J -интеграла составила 20 кН/м, что ниже соответствующего значения $J_{0,2}$ для металла растянутой зоны отвода.

В целях уменьшения рабочего объема внутренние полости моделей прямого участка со сварным швом и криволинейного отвода заполняли на 70 % мелкой гранитной галькой (фракция 10 – 30 мм). С двух сторон на торцах моделей устанавливали заглушки со штуцерами для подачи масла и удаления воздуха. Для исключения попадания мелких фракций гальки в гидросистему предусмотрены ограничители в виде металлических сеток. На рис. 12 в качестве примера показано конструктивное исполнение модели отвода.

Режимы нагружения модели отвода и прямого участка трубы со сварным швом были выбраны с учетом данных о нагруженности соединительного трубопровода в режимах НЭ и НЭ + МРЗ.

Для реализации программы испытаний отвода и сварной трубы внутренним давлением разработана оригинальная конструкция гидравлического стенда, основанная на применении в качестве насоса высокого давления гидравлического цилиндра, нагружаемого испытательной машиной. В качестве последней использовали электрогидравлическую машину фирмы Schenck (ФРГ) усилием до 100 тс. Изгибающий момент в испытываемой модели создавался по схеме трехточечного изгиба на установке с максимальным усилием до 1000 тс.

Испытания отвода проводили путем циклического изменения внутреннего давления от нуля до заданного расчетного значения. На отводе в зоне исходного дефекта в виде острого надреза

был установлен датчик раскрытия трещины (экстензометр с базой 50 мм), показания которого использовали для регистрации момента страгивания трещины.

После 2000 циклов нагружения на внутренней поверхности отвода, в зоне дефекта, образовалась сквозная стабильная трещина длиной около 100 мм и возникла локальная течь. После инициации течи датчик раскрытия трещины демонтировали во избежание повреждения потоком масла. Дефект подрастал еще в течение нескольких циклов при наличии течи. Уровень давления при этом поддерживался постоянным за счет большой производительности гидроцилиндра, установленного на 100-тонной машине Schenck.

Зафиксированная датчиками величина раскрытия берегов надреза (рис. 13) при давлении 17,6 МПа на начальной стадии составляла около 290 мкм, в момент образования течи — примерно 350 мкм (перед снятием датчика). Плавное изменение раскрытия трещины свидетельствует о ее стабильном развитии.

Приблизительно такие же значения раскрытий получены и в результате расчета (табл. 2) — на наружной поверхности отвода оно составило 261 мкм, что достаточно близко к экспериментальным значениям.

В результате испытания подтверждено, что поверхностный дефект в отводе при циклическом нагружении максимальным расчетным давлением превращается в сквозную трещину с образованием течи, которая остается стабильной при дальнейшем нагружении таким же давлением. После образования течи и завершения циклического нагружения давление установили выше максимального расчетного уровня — до 22 МПа. При этом наблюдалось вязкое статическое подрастание трещины, но она осталась стабильной.

Испытания первой модели прямой трубы с дефектом длиной 250 мм в сварном шве на начальном этапе нагружения осуществляли внутренним циклическим давлением 15 МПа в течение $2 \cdot 10^4$ циклов с частотой 0,3 Гц для превращения дефекта в усталостную трещину.

Затем модель установили на испытательную машину Schenck с максимальным усилием 1000 тс и подвергали совместному воздействию статического внутреннего давления 17,6 МПа и изгибающего момента величиной 630 кН·м. На этом этапе проверяли стабильность трещиноподобного дефекта в модели.

В процессе испытания при действии заданного внутреннего давления и увеличении изгибающего момента до 700 кН·м не было выявлено заметного подрастания дефекта, что установлено по показаниям экстензометра, расположенного на наружной поверхности трубы в зоне расположения дефекта. Несущая способность трубы

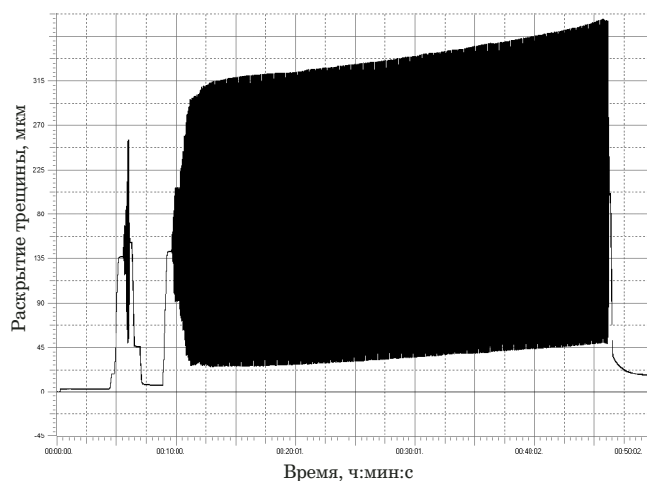


Рис. 13. Изменение раскрытия берегов дефекта в отводе при циклическом нагружении

Fig. 13. Change in the crack opening in the pipe elbow under cyclic loading

была потеряна после дальнейшего повышения изгибающего момента до 1250 кН·м и вязкого развития разрушения с образованием течи.

Во второй модели трубы с кольцевым дефектом длиной 450 мм заострение дефекта осуществлялось циклическим изгибающим моментом (при максимальном расчетном давлении), который варьировали от 140 до 285 кН·м с частотой 0,67 Гц. Количество циклов нагружения составило 1000. После этого максимальное значение момента было увеличено до 348 кН·м (что примерно соответствует режиму «нормальная эксплуатация» плюс «проектное землетрясение»), а минимальное уменьшено до 100 кН·м. После 830 циклов нагружения с таким размахом образовалась сквозная трещина со стабильной течью.

Анализ изломов моделей прямой трубы и отвода показал, что рост дефектов происходил преимущественно в направлении толщины стенки, что соответствует данным расчетов.

Выводы

1. Остаточные напряжения в монтажном сварном шве соединительного трубопровода Ду350 и криволинейном отводе из стали 08X18H10T, а также температурные напряжения

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения раскрытия трещины в отводе

Table 2. Experimental and calculated values of the crack opening in the pipe branch (elbow)

Давление, МПа	Раскрытие трещины, мкм	
	Эксперимент	Расчет с учетом ОН
10	128	121
17,6	290	261

в перлитной трубе Ду850, обусловленные разницей коэффициентов температурного расширения основного металла и аустенитной наплавки, приводят к изменению раскрытия сквозных трещин, изменению формы канала истечения и объема течи. В случае коротких трещин и при относительно невысоких рабочих напряжениях берега трещин за счет действия остаточных напряжений могут смыкаться с внутренней стороны стенки трубы, приводя к уменьшению или прекращению течи. Эффект от действия остаточных напряжений на протяженные трещины и при достаточно высоких рабочих напряжениях обратный — изменение формы канала истечения (увеличения раскрытия берегов трещины на наружной поверхности трубы) приводит к уменьшению трения потока теплоносителя о берега трещины и, соответственно, к увеличению объема течи.

2. Применительно к режиму нормальной эксплуатации рассмотренного соединительного трубопровода при протяженности сквозных трещин, обеспечивающих величину течи, отвечающую условиям концепции ТПР, неучет влияния остаточных напряжений на раскрытие трещин идет в запас.

3. При проведении штатной термообработки перлитных труб Ду850 из стали 10ГН2МФА с аустенитной наплавкой остаточные напряжения снимаются не полностью. За счет этого снижается эффект от влияния разницы коэффициентов температурного расширения металла наплавки и основного металла трубы на раскрытие сквозных трещин.

4. Выполненные испытания внутренним давлением и изгибающим моментом натурных моделей соединительного трубопровода Ду350 (прямого участка со сварным швом и отвода с радиусом кривизны 1200 мм) из стали 08X18H10T показали, что глубокие докритические поверхностные трещины в сварном шве и отводе при циклическом нагружении расчетными нагрузками превращаются в локальные сквозные трещины с образованием течи и остаются стабильными при дальнейшем нагружении. Результаты испытаний согласуются с полученными расчетными оценками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетман А. Ф. Концепция безопасности «Течь перед разрушением» для сосудов и трубопроводов давления АЭС. — М.: Энергоатомиздат, 1999. — 258 с.
2. Киселев В. А., Ривкин Е. Ю. Применение концепции течь перед разрушением при анализе безопасности АЭС / Атомная энергия. 1993. Т. 75(6). С. 426 – 430.

3. Махутов Н. А., Москвичев В. В., Морозов Е. М., Гольдштейн Р. В. Современные задачи механики разрушения и механики катастроф / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 41 – 54. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-10-41-54
4. Лепихин А. М., Морозов Е. М., Махутов Н. А., Лещенко В. В. Возможности оценки вероятностей разрушения и допустимых размеров дефектов элементов конструкций по критериям механики разрушения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 3. С. 41 – 50. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-3-41-50
5. Silva G. F., Andrade A. H., Monteiro W. A. Leak-before break methodology applied to different piping materials: performance evaluation / Frattura ed Integrita Strutturale. 2019. Vol. 50. P. 46 – 53. DOI: 10.3221/igf-esis.50.06
6. Yoo Y. S., Ando K. Plastic collapse and LBB behavior of statically indeterminate piping system subjected to a static load / Nucl. Eng. Design. 2001. Vol. 207. P. 341 – 350.
7. Brickstad B., Sattari I. Crack shape developments for LBB applications / Eng. Fract. Mech. 2000. Vol. 67(6). P. 625 – 646.
8. Sharples J., Clayton A. A leak-before-break assessment method for pressure vessels and some current unresolved issues / Int. J. Press. Vessels Piping. 1990. Vol. 43. P. 317 – 327.
9. Кузьмин Д. А. Исследование влияния наплавки из аустенитной стали на площадь раскрытия трещины в трубопроводе Ду850 из перлитной стали / Тяжелое машиностроение. 2016. № 5. С. 7 – 10.
10. Матвиенко Ю. Г., Кузьмин Д. А. Обобщенное уравнение раскрытия сквозной кольцевой трещины в толстостенном плакированном трубопроводе / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2018. № 5. С. 41 – 48.
11. Казанцев А. Г., Петров О. М. Влияние остаточных напряжений после наплавки в трубопроводе Ду850 на раскрытие сквозной трещины / Тяжелое машиностроение. 2018. № 10. С. 2 – 6.
12. Takahashi Y. Evaluation of leak-before-break assessment methodology for pipes with a circumferential through-wall crack. Part III: estimation of crack opening area / Int. J. Press. Vessels Piping. 2002. Vol. 79. P. 525 – 536.
13. Terasaki T., Akiyama T., Ishimura T. New Method for Estimating Residual Stresses in Pipe Made by Surfacing Weld / ASME J. Eng. Ind. 1995. Vol. 117(3). P. 365 – 371.
14. Li L., Mengjia H., Zhipeng C., et al. Residual stresses after on-line surfacing welding repairs on the flange surface of a nuclear grade pipe end / J. Tsinghua Univ. (Sci. Technol.). 2020. Vol. 60(1). P. 89 – 94.
15. Киселев С. Н., Киселев А. С., Куркин А. С. и др. Современные аспекты компьютерного моделирования тепловых, деформационных процессов и структурообразования при сварке и сопутствующих технологиях / Сварочное производство, 1998. № 10. С. 16 – 24.
16. Гальперин А. И. Машины и оборудование для изготовления криволинейных участков трубопровода. — М.: Недра, 1983. — 203 с.

REFERENCES

1. Getman A. F. Safety concept “Leak before destruction” for vessels and pipelines of NPP pressure. — Moscow: Énergoatomizdat, 1999. — 258 p. [in Russian].
2. Kiselev V. A., Rivkin E. Yu. Application of the concept of leak before destruction in the analysis of NPP safety / Atom. Énerg. 1993. Vol. 75. N 6. P. 426 – 430 [in Russian].
3. Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Morozov E. M., Gol'dshteyn R. V. Modern problems mechanics of destruction and mechanics of catastrophes / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 10. P. 55 – 64 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-41-54
4. Lepikhin A. M., Morozov E. M., Makhutov N. A., Leshchenko V. V. Assessment of failure probabilities and the allowable size of defects in structural elements using the criteria

- of fracture mechanics / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2022. Vol. 88. N 3. P. 41 – 50 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-3-41-50
5. **Silva G. F., Andrade A. H., Monteiro W. A.** Leak-before break methodology applied to different piping materials: performance evaluation / *Frattura ed Integrita Strutturale*. 2019. Vol. 50. P. 46 – 53. DOI: 10.3221/igf-esis.50.06
 6. **Yoo Y. S., Ando K.** Plastic collapse and LBB behavior of statically indeterminate piping system subjected to a static load / *Nucl. Eng. Design*. 2001. Vol. 207. P. 341 – 350.
 7. **Brickstad B., Sattari I.** Crack shape developments for LBB applications / *Eng. Fract. Mech.* 2000. Vol. 67(6). P. 625 – 646.
 8. **Sharples J., Clayton A.** A leak-before-break assessment method for pressure vessels and some current unresolved issues / *Int. J. Press. Vessels Piping*. 1990. Vol. 43. P. 317 – 327.
 9. **Kuzmin D. A.** Investigation of the effect of austenitic steel surfacing on the crack opening area in the DN850 pearlite steel pipeline / *Tyazh. Mashinostr.* 2016. N 5. P. 7 – 10 [in Russian].
 10. **Matvienko Yu. G., Kuzmin D. A.** Generalized equation for opening a through annular crack in a thick-walled clad pipeline / *Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin.* 2018. N 5. P. 41 – 48 [in Russian].
 11. **Kazantsev A. G., Petrov O. M.** The effect of residual stresses after surfacing in the Dn850 pipeline on the opening of a through crack / *Tyazh. Mashinostr.* 2018. N 10. P. 2 – 6 [in Russian].
 12. **Takahashi Y.** Evaluation of leak-before-break assessment methodology for pipes with a circumferential through-wall crack. Part III: estimation of crack opening area / *Int. J. Press. Vessels Piping*. 2002. Vol. 79. P. 525 – 536.
 13. **Terasaki T., Akiyama T., Ishimura T.** New Method for Estimating Residual Stresses in Pipe Made by Surfacing Weld / *ASME J. Eng. Ind.* 1995. Vol. 117(3). P. 365 – 371.
 14. **Li L., Mengjia H., Zhipeng C., et al.** Residual stresses after on-line surfacing welding repairs on the flange surface of a nuclear grade pipe end / *J. Tsinghua Univ. (Sci. Technol.)*. 2020. Vol. 60(1). P. 89 – 94.
 15. **Kiselev S. N., Kiselev A. S., Kurkin A. S., et al.** Modern aspects of computer modeling of thermal, deformation processes and structure formation in welding and related technologies / *Svar. Proizv.* 1998. N 10. P. 16 – 24 [in Russian].
 16. **Galperin A. I.** Machines and equipment for the manufacture of curved sections of the pipeline. — Moscow: Nedra, 1983. — 203 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-62-75>

ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА РАБОЧИХ КОЛЕС ГИДРОТУРБИН С ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ДЕФЕКТНОСТЬЮ

© Евгений Валериевич Анискович^{1*}, Владимир Викторович Москвичев^{1,2}, Анатолий Петрович Черняев³

¹ Красноярский филиал Федерального исследовательского центра информационных и вычислительных технологий, Россия, 660049, г. Красноярск, пр-т Мира, д. 53; *e-mail: krasn@ict.nsc.ru

² Сибирский федеральный университет, Россия, 660049, г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

³ ООО Научно-исследовательский центр «СибЭРА», Россия, 660061, г. Красноярск, ул. Калинина, стр. 89А; e-mail: src@src-sibera.ru

*Статья поступила 26 июля 2022 г. Поступила после доработки 6 сентября 2022 г.
Принята к публикации 30 сентября 2022 г.*

Описаны основные проблемы эксплуатации гидротурбин, связанные с технологической дефектностью и исчерпанием нормативного ресурса. Сформулированы требования к прогнозированию остаточного ресурса (ОР) рабочих колес (РК) по результатам выполненных обследований и анализа технического состояния, а также — к исходным данным для оценки остаточного ресурса. Приведена авторская классификация применяемых подходов и методик к оценке остаточного ресурса. Установлены основные повреждающие факторы, влияющие на остаточный ресурс рабочих колес, — деформационное старение металла, кавитационные, коррозионные и усталостные повреждения элементов. По результатам проведенного анализа представлены наиболее характерные дефекты РК, которые разделены на три группы — зоны кавитационной эрозии; трещины коррозионно-усталостного происхождения; дефекты сварных швов. Особое внимание уделено выявленным в результате дефектоскопического контроля коррозионно-усталостным трещинам. Показаны механизм образования таких трещин, их наиболее вероятное расположение в зонах РК, приведены статистические данные о количестве трещин с начала эксплуатации и на момент остановочных ремонтов. По статистическим данным определены основные статистические параметры выборки и параметры распределений размеров трещин, в том числе — законы распределения. Для параметра длины трещин установлен экспоненциальный закон распределения, для ширины раскрытия трещин — логнормальный. Выявленные трещины — разнонаправленные, расположены в поверхностном, подповерхностном или внутреннем слое металла, возникают из эксплуатационных дефектов (язв, кратеров, подрезов или отслоений) и растут во время эксплуатации агрегатов турбины. Представлены также расчетные схемы элементов с трещинами, использованные для количественных оценок ресурсов по критериям механики разрушения. Выполнены расчеты на статическую и динамическую трещиностойкость, результаты приведены в виде зависимости коэффициентов интенсивности напряжений от размеров трещин. Определены уровни суммарных накопленных повреждений РК, значений остаточного ресурса на стадиях возникновения и развития трещин для 11 гидроагрегатов в циклах «пуск-останов» и «рабочий». Основной вывод заключается в том, что общий уровень наработки рабочих колес гидротурбины существенно превышает нормативно установленные сроки эксплуатации, при этом остаточный ресурс оказывается недостаточным для дальнейшего периода длительной эксплуатации.

Ключевые слова: рабочие колеса гидроагрегатов; методы остаточного ресурса; статистические данные эксплуатационной дефектности; коррозионно-усталостные трещины; статическая и динамическая механика разрушения; трещиностойкость, суммарные накопленные повреждения; остаточный ресурс на стадии возникновения и развития трещин.

ASSESSMENT OF THE RESIDUAL LIFE OF TURBINE RUNNERS WITH OPERATIONAL DEFECTIVENESS

© Evgeniy V. Aniskovich,^{1*} Vladimir V. Moskvichev,^{1,2} Anatoliy P. Chernaev³

¹ Krasnoyarsk Branch of the Federal research center for Information and Computational Technologies, 53, prosp. Mira, Krasnoyarsk, 660049, Russia; *e-mail: krasn@ict.nsc.ru

² Siberian Federal University, 79, Svobodny prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia.

³ Scientifically-Research Center “SibERA”, 89A, ul. Kalinina, Krasnoyarsk, 660061, Russia; e-mail: src@src-sibera.ru

Received July 26, 2022. Revised September 6, 2022. Accepted September 30, 2022.

The residual life of the runners of hydraulic turbines in the presence of operational defects is estimated. The main problems of the operation of hydraulic turbines associated with technological defects and exhaustion of the standard resource are described. The main requirements for initial data to be used in estimation of the residual resource and the requirements for predicting the residual resource of runners based on the results of surveys and analysis of their technical condition are specified. We have classified and briefly described the applied approaches and techniques used in estimation of the residual resource. The main damaging factors affecting the residual life of the runners are revealed: deformation aging of the metal, cavitation, corrosion and fatigue damage to the elements of runners. The most characteristic defects are divided into three groups: zones of cavitation erosion; corrosion-fatigue cracks; and weld defects. Particular attention is paid to corrosion-fatigue cracks identified using flaw detection. The mechanism of crack formation and the most probable location of the cracks in the runner are shown. Statistical data on the number of cracks at the onset of the runner operation and at the time of shutdown maintenance are presented. The main statistical parameters of the sample and the parameters of crack size distributions including the distribution law are determined. The distribution law is exponential for the crack length parameter; whereas for the crack opening width it is log-normal. The revealed multidirectional cracks are located at the surface, subsurface or inner layer of the metal. They arise from operational defects (ulcers, craters, undercuts or delamination) and grow during operation of the turbine units. We also present the design schemes of elements with cracks used for quantification of resources according to the criteria of fracture mechanics. The results of calculations for static and dynamic crack resistance are presented as the dependence of stress intensity factors on the crack size. The levels of the total accumulated damage to the runners, the values of the residual life at the stage of crack nucleation and development were determined for 11 hydraulic units in the “start-stop” and “working” cycles. The main conclusion is that the total operating time of the hydraulic turbine runners significantly exceeds the standard operating life, while the residual resource is insufficient for a further period of long-term operation.

Keywords: runners of hydraulic units; methods and algorithms for residual life prediction; statistic data on operational defects; corrosion and fatigue cracks; static and dynamic fracture mechanics; crack resistance; total accumulated damage; residual life at the stage of crack nucleation and growth.

Введение

В России до 20 % электроэнергии вырабатывается путем генерации на гидроэлектростанциях (ГЭС), что определяет повышенное внимание к вопросам прочности, надежности, остаточного ресурса, и, соответственно, безопасности эксплуатации основного гидротехнического технологического оборудования [1].

Средний возраст гидротурбин (ГТ) на отечественных ГЭС значительно превышает 30-летний период, установленный в ГОСТ 27807–88 «Турбины гидравлические вертикальные. Технические требования и приемка», а также в СТО РусГидро 02.03.77–2011 «Гидроэлектростанции. Правила продления срока службы основного оборудования в процессе эксплуатации. Нормы и требования» и СТО 70238424.27.140.001–2011 «Гидроэлектростанции. Методы оценки технического состояния основного оборудования». На Красноярской ГЭС 12 турбин мощностью 500 МВт, изготовленных на ЛМЗ, установлены в период с 1967 по 1971 г. Актуальность проблемы подтверждается статистикой отказов и наличием дефектов, выявляемых при проведении оценок фактического состояния элементов ГТ по нормативным методикам, представленным в ГОСТ 27807–88, а также в ГОСТ Р 55260.3.2–2013 «Гидроэлектростанции. Часть 3-2. Гидротурбины. Методы оценки технического состояния» в ходе плановых и внеплановых остановов. Результаты исследований технического состоя-

ния гидроагрегатов Красноярской ГЭС, проведенных в период 2014 – 2020 гг., показали, что основными дефектами элементов ГТ являются трещины и кавитационные повреждения. Подобные дефекты подробно описаны в [5], особенности напряженного состояния — в [6 – 8], а также в отчетах о техническом состоянии рабочих колес гидравлических турбин с определением остаточного ресурса — по результатам исследований ООО «СибЭРА» (г. Красноярск).

Наличие эксплуатационных дефектов в рабочих колесах (РК) гидроагрегатов может привести к снижению общего уровня надежности как конструкции в целом, так и отдельных ее элементов, к увеличению вероятности отказов в межремонтный период, росту финансовых затрат на техническое диагностирование и ремонт. При этом отсутствует единая методика оценки остаточного ресурса, утвержденная федеральными органами и обязательная к исполнению. Недостаточно полно проработана нормативная база, определяющая процедуры продления сроков эксплуатации рабочих колес и принятия решений по их замене. На данный момент существуют нормативные документы, устанавливающие технические и организационные требования к процедуре оценки остаточного ресурса гидротурбин, разработанные и предназначенные для обязательного применения в ОАО «РусГидро», но при этом не являющиеся документами обязательного применения иными хозяйствующими субъектами, например, СТО



Рис. 1. Схема классификации методик оценки остаточного ресурса элементов гидроагрегатов

Fig. 1. Classification of methods for assessing the residual life of elements of hydraulic units

РусГидро 02.03.77–2011 «Гидроэлектростанции. Правила продления срока службы основного оборудования в процессе эксплуатации. Нормы и требования», СТО 70238424.27.140.001–2011 «Гидроэлектростанции. Методы оценки технического состояния основного оборудования» (см. [2, 8]). В связи с этим, а также 100 %-ным исчерпанием нормативного срока эксплуатации элементов гидротурбин значительного количества ГЭС, в том числе Красноярской ГЭС, вопрос оценки остаточного ресурса становится одним из приоритетных в области обеспечения безопасности гидротехнических сооружений [1].

Существующие научная база и методики оценки технического состояния технологического оборудования по критериям механики разрушения и теории надежности с расчетом напряженно-деформированного состояния методом конечных элементов позволяют определять остаточный ресурс различными способами. Остаточный ресурс объекта следует оценивать на основе совокупности имеющейся информации с прогнозированием его технического состояния по определяющим параметрам до достижения предельного состояния [8].

При прогнозировании величины остаточного ресурса по результатам выполненных обследований и анализа технического состояния должны быть выполнены следующие требования ГОСТ Р 55260.3.2–2013, а также [3, 9]:

установлены основные параметры технического состояния объекта;

обозначены основные показатели технического состояния по нагруженности, дефектности, характеристикам механических свойств [4], выявлены причины и механизмы повреждений;

определены основные критерии предельных состояний объекта, достижение которых возможно при развитии обнаруженных повреждений.

Выбор методики прогнозирования остаточного ресурса объекта следует обосновать с учетом достоверности полученных данных. Методика должна соответствовать требованиям точности определения ресурса и риска аварий объекта при его дальнейшей эксплуатации, наличия и надежности системы контроля его технического состояния. При оценках остаточного ресурса гидроагрегатов основными являются следующие данные:

- рабочие статические и динамические напряжения;
- характеристики деформационной повреждаемости и эксплуатационной дефектности;
- характеристики статической и циклической трещиностойкости;
- собственные частоты конструкции;
- графики нагружения.

Методы и алгоритмы оценки остаточного ресурса

Существует несколько методик оценки остаточного ресурса элементов гидроагрегатов, одна из схем их классификации представлена на рис. 1. В ряде случаев необходимо использование нескольких расчетных методик. Существующие методы расчетов на усталость, надежность и трещиностойкость позволяют учитывать и оценивать влияния различных факторов и режимов нагружения на несущую способность конструкции. Приведем краткое описание наиболее применяемых подходов и методик.

Оценку уровня накопленных усталостных повреждений в наиболее нагруженных элементах

рабочих колес проводят с учетом реализуемых режимов нагружения:

$$D = \sum_i D_i(\sigma), \quad (1)$$

где D_i — накопленное повреждение на i -м режиме эксплуатации.

При этом уровень накопленной усталостной поврежденности определяют по нормативным $[n_\sigma]$ и фактическим n_σ коэффициентам запаса прочности по напряжениям [3, 16]. Данную методику применяют также в отчетах о техническом состоянии рабочих колес гидравлических турбин с определением остаточного ресурса — по результатам исследований ООО «СибЭРА» (г. Красноярск):

$$D_i(\sigma) = [n_\sigma]/n_\sigma. \quad (2)$$

Фактический коэффициент запаса прочности определяют по формуле [10]

$$n_\sigma = \frac{\sigma_{-1}(N)}{\sigma_a} \left(1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_b} \right), \quad (3)$$

где $\sigma_{-1}(N)$ — условный предел выносливости на заданном режиме нагружения; σ_a — амплитуда рабочих циклических напряжений; σ_m — среднее напряжение цикла; σ_b — временное сопротивление материала.

Процесс суммарного накопления повреждений при режимах работы гидроагрегатов «пуск-останов» и «рабочий» описывается гипотезой линейного суммирования по формуле [3, 16]

$$\left\{ \begin{aligned} D_{\text{пуск-ост.}} &= \sum_{i=1}^m \frac{N_{\text{э}i}}{[N_i]} = \frac{N_{\text{э}i}}{[N]_{\text{пуск-ост.}}} = 1; \\ D_{\text{рабоч.}} &= \sum_{i=1}^m \frac{N_{\text{э}i}}{[N_i]} = \frac{N_{\text{э}i}}{[N]_{\text{оборот}}} + \\ &+ \frac{N_{\text{э}i}}{[N]_{\text{лопат}}} + \frac{N_{\text{э}i}}{[N]_{\text{Кармана}}} = 1, \end{aligned} \right. \quad (4)$$

где m — число рассмотренных режимов, включая пуски; $N_{\text{э}i}$ — фактически наработанное число циклов на i -м режиме; $[N_i]$ — допускаемое число циклов на i -м режиме (оборотный, лопаточный или режим Кармана).

Оценку усталостной прочности при малоцикловом нагружении проводят для элементов технологического оборудования, циклически нагруженных и имеющих повторные упругопластические деформации в зонах концентрации напряжений (см. [4], РД 10-249-98 «Нормы расчета на прочность стационарных котлов и трубопроводов пара и горячей воды», ГОСТ 25859-83 «Сосуды и аппараты стальные. Нормы и методы расчета на прочность при малоцикловых нагрузках»).

В этом случае проверяют условия малоцикловой прочности по числу циклов нагружения:

$$N_p \leq [N_p], \quad (5)$$

где N_p — фактическое число циклов на i -м режиме; $[N_p]$ — допускаемое число циклов на i -м режиме.

Допускаемое число циклов нагружения определяют по экспериментальным кривым усталости или по формуле ГОСТ 25859-83:

$$[N_p] = \frac{1}{n_N} \left[\frac{A}{\bar{\sigma}_A - B/n_\sigma} \frac{2300 - t}{2300} \right]^2, \quad (6)$$

где

$$\bar{\sigma}_A = \max \left\{ \sigma_a; \frac{B}{n_\sigma} \right\}, \quad (7)$$

A и B — коэффициенты; n_σ — коэффициент запаса прочности по напряжениям; n_N — коэффициент запаса прочности по числу циклов; σ_a — амплитуда напряжений.

Оценки вероятности безотказной работы при наличии повреждений проводят, как правило, с использованием экспоненциального или нормального закона распределения по формуле [10, 11 – 12]:

$$P = e^{-\lambda}; \quad \lambda = \lambda_0 t, \quad (8)$$

где λ — суммарное накопленное повреждение; λ_0 — интенсивность роста повреждений; t — время. Величину λ принимают в качестве меры исчерпания остаточного ресурса или регламентированной вероятности безотказной работы.

Методика оценки усталостной прочности материала рабочих колес гидротурбин в [13] представлена как способ оценки остаточного ресурса рабочих колес гидротурбин при запроектных сроках эксплуатации. Условный предел выносливости материала для N циклов нагружения в условиях коррозионно-активной среды определяют по формуле

$$\sigma_{-1}^N = a + N^{-b}, \quad (9)$$

где a , b — характеристики материала, которые зависят от числа циклов нагружения.

Число циклов нагружения (эквивалентную наработку) находят по формуле [13]

$$T_{\text{экрв}} = \sum_{i=1}^I a_i n_i + \sum_{j=1}^J b_j \tau_j, \quad (10)$$

где a_i — коэффициент, зависящий от числа пусков или изменений нагрузки; n_i — число пусков или изменений нагрузки; I — общее число пусков и изменений нагрузки; b_j — коэффициент, учи-

тывающий работу турбоагрегата на j -м режиме; τ_j — время работы турбоагрегата на j -м режиме; J — общее число режимов работы турбоагрегата за расчетный период.

Эффективность такого подхода обусловлена использованием комплекса исходных данных по гидроагрегатам на основе индивидуального подхода к каждому элементу, находящемуся в условиях фактической эксплуатации. Полученная информация должна включать: данные конструкторской документации; результаты проведенного технического освидетельствования, в том числе замеров геометрических параметров, толщин элементов, особенно лопастей рабочих колес с учетом разнотолщинности, радиусов галтельных переходов, угла установки лопастей, данные ремонтной документации и т.д. [13].

Методы оценки остаточного ресурса на основе критериев механики разрушения позволяют определять его расчетным путем при наличии дефектов и/или трещин в гидроагрегатах [14 – 16]. Оценка статической трещиностойкости, как правило, заключается в сравнении коэффициентов интенсивности напряжений (КИН), определяемых по известным формулам [14, 15], с критическими значениями K_{Ic} , полученными экспериментально:

$$K_I \leq [K_{Ic}]; K_I = \sigma_p \sqrt{\pi l} f, \quad (11)$$

где σ_p — расчетные напряжения с учетом компоненты остаточных напряжений от сварки; f — коэффициент, зависящий от геометрической формы, типа нагружения и размера трещины; l — реальный или эквивалентный (расчетный) размер трещины (дефекта).

Оценку циклической трещиностойкости, как правило, проводят с использованием экспериментального уравнения Пэриса [13 – 17]:

$$v = dl/dN = C \Delta K^n, \quad (12)$$

где N — число циклов нагружения; C, n — характеристики циклической трещиностойкости материала; ΔK — размах КИН в вершине трещины.

Циклическую трещиностойкость на стадии возникновения (зарождения) трещины определяют путем расчета допускаемого числа циклов нагружения:

$$[N] = \frac{N_0}{n_N} \left(\frac{\sigma_{r0}}{\sigma_a} \right)^m, \quad (13)$$

где N_0 — базовое число циклов нагружения; m — показатель кривой усталости; n_N — коэффициент запаса по числу циклов нагружения; σ_{r0} — предел выносливости материала при отнулевом цикле; σ_a — амплитуда напряжений.

Допускаемое число циклов нагружения на стадии возникновения трещины для режима «пуск-останов» находят по деформационному критерию:

$$[N] = \frac{1}{4n_N} \left[\frac{E e_c}{(\sigma_a - \sigma_{r0}) / (1 + \tilde{\sigma}_{r-1} \tilde{r})} \right]^2, \quad (14)$$

где σ_{r0} — предел выносливости при отнулевом цикле ($\tilde{r} = 0$); E — модуль упругости материала; e_c — разрушающая деформация, определяемая по величине сужения в зоне разрушения; $\tilde{\sigma}_{r-1}$ — предел выносливости при симметричном цикле ($\tilde{r} = -1$); \tilde{r} — коэффициент асимметрии цикла.

При учете многочастотности режима нагружения (на лопаточной и лопастной частотах, а также частотах вихрей Кармана) амплитудные напряжения определяют с учетом частот нагружения ω :

$$\sigma_a = \sum_{i=1}^n \sigma_{ai} (\omega_i / \omega_1)^\alpha, \quad (15)$$

где σ_{ai} — амплитуда напряжений при частоте ω_i ; ω_1 — частота приведения; α — коэффициент многочастотности.

После определения ресурса на стадии возникновения трещины проводят его расчет на стадии развития трещины. Имея начальный и предельный размеры дефекта, рассчитывают допустимое число циклов до разрушения по формуле (12).

Необходимость оценки динамической трещиностойкости элементов гидрооборудования обусловлена наличием инерционных процессов нагружения, которые возникают при эксплуатации рабочих колес гидроагрегатов. При действии инерционных нагрузок происходит увеличение скорости деформирования в окрестности вершины стационарной трещины, что ведет к ее динамическому росту, повышению предела текучести и, соответственно, уменьшению размера пластической зоны в вершине трещины. В этом случае критические значения КИН при статическом K_I и динамическом K_{ID} нагружениях связаны соотношением [16 – 18]

$$K_{ID} = \frac{K_I}{\sqrt{1 - (v_0 / c_m)^2}}, \quad (16)$$

где v_0 — начальная скорость неустойчивого роста трещины;

$$c_m = \sqrt{\frac{2\pi E}{k\rho}} \quad (17)$$

максимальная скорость трещины в твердом теле [17] (ρ — плотность материала; k — константа).

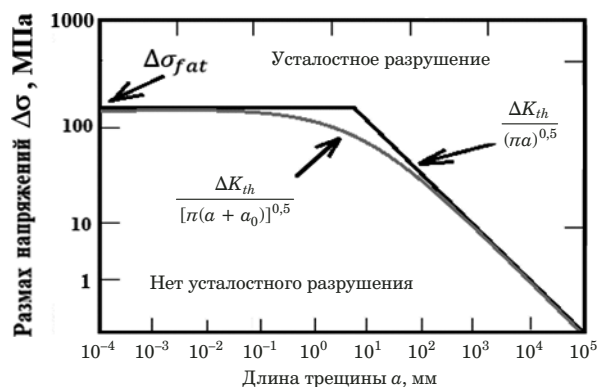


Рис. 2. Диаграмма усталостного разрушения [20]

Fig. 2. Fatigue fracture diagram [20]

Очевидно, что при увеличении скорости неустойчивого роста трещины v_0 динамическая вязкость разрушения K_{ID} возрастает, а при стремлении скорости v_0 к нулю величина K_{ID} переходит в статическую вязкость разрушения. Такое поведение параметра динамической вязкости разрушения хорошо коррелирует с экспериментальными данными [16].

В работах [2, 20] ресурс оценивали по диаграмме усталостного разрушения (рис. 2), основанной на разделении областей распространения и нераспространения трещин на плоскости «амплитуда напряжений — длина трещины». Уровень надежности определяли для различных величин пороговых значений ΔK_{th} и пределов выносливости с учетом фактически действующих нагрузок при эксплуатации. Предельно допустимые размеры дефектов рекомендуется находить с учетом влияния низкочастотного нагружения и требований нормирования допускаемых дефектов.

Дефектность и базовые расчетные схемы

В процессе эксплуатации гидротурбин металл рабочих колес подвергается комплексному воздействию кавитационных, эрозионных, коррозионных и усталостных процессов, что с течением времени приводит к появлению различных дефектов в металле РК и повреждениям гидротурбинного оборудования. Основными повреждающими факторами, влияющими на ресурс рабочего колеса, являются: деформационное старение металла; кавитационные, коррозионные и усталостные повреждения элементов. Поврежденность РК Красноярской ГЭС оценивали специалисты ООО «СибЭРА» (г. Красноярск) в 2014 – 2020 гг. (технические отчеты о техническом состоянии рабочих колес гидравлических турбин с определением остаточного ресурса), а также в работах [5, 16, 24].

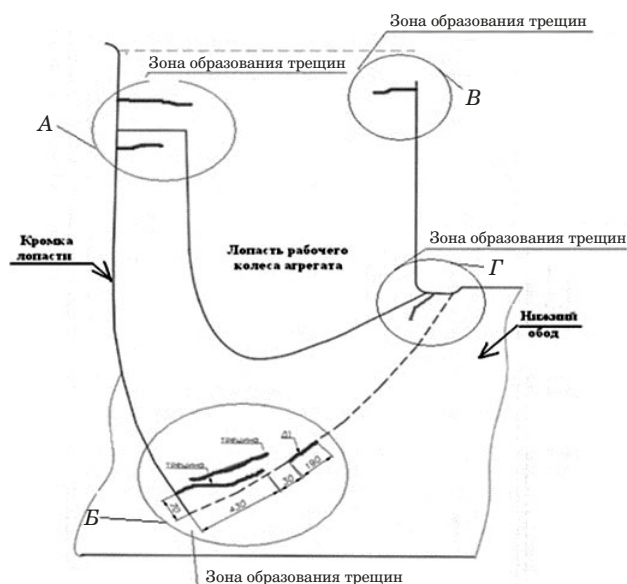


Рис. 3. Зоны образования трещин в лопастях РК

Fig. 3. Zones of crack formation in the runners

Анализ дефектности РК с использованием методов неразрушающего контроля позволил выявить и классифицировать наиболее характерные дефекты, выделить их в три основные группы: зоны кавитационной эрозии; трещины коррозионно-усталостного происхождения; дефекты сварных швов.

Подобные дефекты в технологическом оборудовании обнаруживали и исследовали и ранее, например, в рабочих колесах Саяно-Шушенской ГЭС [7, 20, 21]. Такие дефекты РК гидроагрегатов характерны для всех эксплуатирующихся отечественных и зарубежных гидроэлектростанций, что обусловлено рядом технологических и эксплуатационных факторов.

Особое внимание следует уделять выявленным в результате дефектоскопического контроля коррозионно-усталостным трещинам. Микротрещина зачастую образуется из существующих кавитационных, коррозионных или эрозионных дефектов и при дальнейшем развитии формируется в магистральную трещину. Трещинообразование выявляли на всех лопастях РК гидроагрегатов [5, 24]. В течение всего периода эксплуатации при обследовании обнаруживали сквозные и несквозные трещины усталостного характера разной длины. Механизмы образования трещин различались в зависимости от их местонахождения. Трещины возникали в области выходной кромки лопасти и развивались по телу лопасти, как правило, на расстоянии 20 – 50 мм от обода или ступицы — сверху и снизу (рис. 3, зоны А, В, В и Г). Основная масса трещин в области А (область выходной кромки и ступицы колеса) приходится на начало эксплуатации. Это связано с

Таблица 1. Сведения о трещинах в лопастях РК в период 1968 – 2011 гг. [5, 24]**Table 1.** Data on cracks in the turbine runners from the beginning of operation in the period 1968 – 2011 [5, 24]

Дата ремонта/ осмотра	Нара- ботка, ч	Наличие и размер трещин, мм															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1968 г.	540	Трещин не обнаружено															
06.10.1968 г.	5506	40Н															
20.01.1971 г.	19 348	75С 80С 90С 100С 60С 110С 70С 80С 70С 190С 60С 180С															
1972 – 1974 г.		Трещин не обнаружено															
18.08.1975 г.	39 988	180С															
24.07.1978 г.	54 968	20Т 30Н 40Н															
14.01.1982 г.	76 585	Трещин не обнаружено															
17.03.1986 г.	94 366																
08.10.1990 г.	115 530	200С 110С															
09.03.1994 г.	131 982	80С 100С															
04.10.1999 г.	164 912	210Н															
28.02.2005 г.	189 683	200Н															
05.09.2011 – 16.11.2011 г.	218 896,8	60Т												80Т	50Т	150Т	130Т
Общее число трещин ло- пасти у обода			1	1	2	1		1	1	1	1	1	1		1		
Общее число трещин ло- пасти у ступицы		1		1	1	2			1	2	1	1	2	3	2		

Пр и м е ч а н и е. Н — трещина с напорной стороны; Т — трещина с тыльной стороны; С — сквозная трещина.

Таблица 2. Сведения о наработках и числах пуск-остановов ГА на момент диагностирования ООО «СибЭРА» в период 2013 – 2022 гг.**Table 2.** Data on the operating life and the number of starts-stops of hydraulic units at the date of diagnostics carried out by ООО «SibERA» in the period 2013 – 2022

Номер гидроагрегата (ГА №)	Дата обследования (месяц, год)	Наработка с начала эксплуатации на момент обследования, ч	Число циклов пуск-останов, цикл
1	05.2017	234 485,0	1794
	10.2021	242 205,4	1860
2	09.2016	276 142,0	1473
3	04.2022	295 368,0	1602
4	11.2017	244 761,0	1545
	10.2020	258 573,0	1594
5	12.2013	228 542,0	1289
6	02.2019	281 607,0	1332
7	09.2021	171 499,0	1785
8	07.2017	174 140,0	1721
9	04.2016	160 793,0	1728
10	10.2019	165 360,0	1904
11	04.2019	171 499,8	1785
12	07.2018	163 629,0	1896

периодом приработки РК, продолжительность которого определяется уровнем наработки в генераторном режиме индивидуально для каждого

РК и может составлять $10^4 - 5 \cdot 10^5$ ч. После периода наработки число выявляемых в зонах А и В трещин значительно уменьшается, а в зонах Б и Г их число с каждым последующим годом эксплуатации постоянно увеличивается, что говорит об эксплуатационной природе подобных повреждений и наличии концентрации напряжений в локальных областях РК. Статистические данные о количестве трещин в период 1968 – 2011 гг. представлены в табл. 1, сведения о наработках и числах пусков-остановов ГА в период 2013 – 2022 гг. (на момент диагностирования ООО «СибЭРА») — в табл. 2, количество трещин при эксплуатации на момент остановочных ремонтов — на рис. 4.

Следует отметить, что трещины, а также другие выявляемые в период остановочного ремонта дефекты в процессе ремонтно-восстановительных работ ремонтируют, металл РК приводят в соответствие с требованиями нормативной документации.

В табл. 3 представлены основные статистические параметры выборки и параметры распределений размеров трещин. Эти данные получены по результатам диагностирования и фактической регистрации размеров выявленных трещин, длина которых находится в диапазоне от 19 до 1200 мм. Распределение длин трещин описывалось экспоненциальным законом распределения,

а размеры раскрытия трещин — логнормальным законом. При оценке величин раскрытий трещин отмечены два характерных статистических диапазона: раскрытие 0,2 – 0,6 мм и 1,8 – 2,2 мм. Выявленные трещины, как правило, разнонаправленные, расположены в поверхностном, подповерхностном или внутреннем слоях металла, возникают из эксплуатационных дефектов (язв, кратеров, подрезов или отслоений) и растут во время эксплуатации агрегатов турбины. В табл. 4 представлены некоторые расчетные схемы для элементов с трещинами [22], использованные при оценках ресурсов РК по критериям механики разрушения.

Статическая и динамическая трещиностойкость стали РК

Данные по материалу и характеристикам механических свойств приведены в табл. 4. По имеющимся статистическим данным размеров единичных трещин, выявленных в результате дефектоскопического контроля, проведен расчет КИН K_I по формулам табл. 5.

Допускаемое напряжение определено по расчетным значениям $\sigma_{0,2}$, σ_B по формуле:

$$[\sigma] = \gamma \min \left\{ \frac{\sigma_{0,2}}{n_{0,2}}; \frac{\sigma_B}{n_B} \right\} = 1,0 \min \left\{ \frac{290}{1,5}; \frac{540}{2,5} \right\} = 193 \text{ МПа}, \quad (27)$$

где $n_{0,2}$, n_B — коэффициенты запаса.

Расчетные напряжения σ_p с учетом остаточных напряжений от операций наплавки $\sigma_{св}$ (принимается 100 МПа) составят

$$\sigma_p = [\sigma] + \sigma_{св} = 193 + 100 = 293 \text{ МПа}. \quad (28)$$

Результаты расчетов на трещиностойкость при статическом нагружении в виде зависимостей $K_I - l$ показаны на рис. 5. Для учета влияния динамического характера нагружения при расчетах на динамическую трещиностойкость использовали формулы (16), (17). Из зависимостей 1 и 2 на рис. 5 следует, что чем ближе трещины расположены друг к другу, тем более K_I к предельному значению. Так, при расстоянии между трещи-

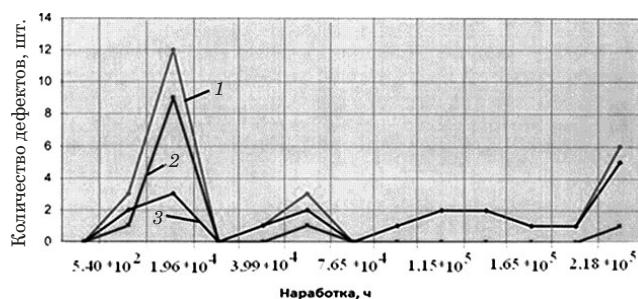


Рис. 4. Уровень трещинообразования лопастей РК гидроагрегатов на период обследования в 2014 – 2020 гг.: 1 — общее число дефектов; 2 — число дефектов у обода; 3 — число дефектов у ступицы

Fig. 4. The level of cracking in turbine runners: 1 — total number of defects; 2 — number of defects at the rim; 3 — the number of defects at the hub

нами в 5 мм (см. рис. 5, кривая 1) K_I достигают предельного значения при длинах трещин 430 мм, а при расстоянии между ними в 100 мм (кривая 2) — при длинах трещин 500 мм.

Очевидно, что значения K_I , рассчитанные для поверхностных, угловых полуэллиптических и

Таблица 4. Характеристики механических свойств РК из стали 20ГСЛ (ТУ 108-06-104-83)

Table 4. Characteristics of the mechanical properties of turbine runners made of steel 20GSL (TS 108-06-104-83)

Характеристика	Значение
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	275
Предел прочности σ_B , МПа	540
Относительное удлинение, %	Не менее 20
Критический КИН K_{Ic} [18 – 20], МПа · м ^{1/2}	Не ниже 75
Допускаемый КИН [K_{Ic}] при $n = 1,5$, МПа · м ^{1/2}	50
Модуль упругости E , МПа	$2,1 \cdot 10^5$
Коэффициент Пуассона ν	0,3
Плотность ρ , кг/м ³	7820
Скорость распространения продольных звуковых волн c_1 , м/с	5890
Скорость распространения трещины при допущении* $v_0 = 0,2c_1$, м/с	1178
Длина полуосей эллиптических трещин**	$b = 2a/3$

* Допущение принято в [17].

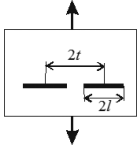
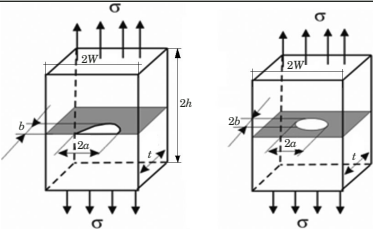
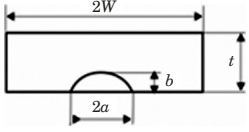
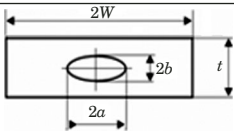
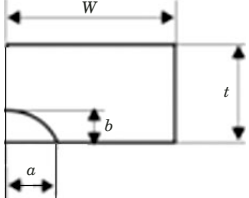

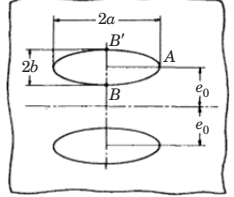
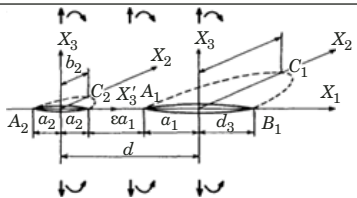
** Наиболее часто используемая пропорция полуосей при расчетах [16, 22, 23].

Таблица 3. Результаты статистического анализа размеров трещин

Table 3. Results of statistical analysis of crack sizes

Тип выборки	Размер выборки, шт.	Математическое ожидание (mean)	Дисперсия (variance)	С.К.О. (standart deviation)	Мин./макс. значения (min/max)	Закон распределения
Длина трещин	98	0,25166 м	0,0755 м ²	0,2748 м	0,019 м/1,2 м	Экспоненциальный
Ширина раскрытия трещин	22	1,1545 мм	0,606407 мм ²	0,778721 мм	0,2 мм/2,2 мм	Логнормальный

Таблица 5. Расчетные схемы типовых трещин для определения коэффициентов интенсивности напряжений [15, 22]
Table 5. Design schemes of typical cracks for determining stress intensity factors [15, 22]

№	Расчетная схема	Расчетные формулы
1		<p>Пластина с двумя сквозными трещинами под действием растягивающей нагрузки, плоское решение; данную обобщенную схему расчета можно использовать для трещин всех зон (см. рис. 3),</p> $K_I = \sigma_p \sqrt{\pi l} Y(l), \quad Y(l) = \sqrt{\frac{2t}{\pi l} \operatorname{tg} \frac{\pi l}{2t}}, \quad (18)$ <p>где σ_p — растягивающее напряжение.</p>
2		<p>Полуэллиптическая поверхностная, эллиптическая внутренняя и угловая трещины в пластине под действием растягивающей нагрузки; данные схемы характерны для трещин, выявляемых во всех зонах РК (см. рис. 3),</p> $K_I = \frac{\sigma_p \sqrt{\pi b}}{E(k)} F_i \left(\frac{b}{a}, \frac{b}{t}, \frac{a}{W}, \varphi \right), \quad (19)$ <p>где $E(k)$ — коэффициент, зависящий от b/a; F_i — функция типа трещины;</p> $\begin{cases} E(k) = \sqrt{1 + 1,464 \left(\frac{b}{a} \right)^{1,65}} & \text{при } \left(\frac{b}{a} \right) \leq 1; \\ E(k) = \sqrt{1 + 1,464 \left(\frac{b}{a} \right)^{1,65}} & \text{при } \left(\frac{b}{a} \right) > 1. \end{cases} \quad (20)$
2a		<p>Поверхностная полуэллиптическая трещина:</p> $F_s = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{b}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{b}{t} \right)^4 \right] g f_\varphi f_w, \quad (21)$ <p>где M_i, g, f_φ, f_w — коэффициенты.</p>
2б		<p>Внутренняя эллиптическая трещина:</p> $F_s = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{b}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{b}{t} \right)^4 \right] g f_\varphi f_w, \quad (22)$ <p>где M_i, g, f_φ, f_w — коэффициенты.</p>
2в		<p>Угловая трещина:</p> $F_s = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{b}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{b}{t} \right)^4 \right] g_1 g_2, \quad (23)$ <p>где M_i, g_1, g_2 — коэффициенты.</p>
3		<p>Поверхностная трещина произвольной формы в полупространстве (тип I); данные схемы характерны для трещин, выявляемых во всех зонах РК,</p> $K_I = 0,650 \sigma_p \sqrt{t} S^{1/4}, \quad (24)$ <p>где S — площадь трещины.</p>
4		<p>Две эллиптические трещины в пространстве под действием растягивающей нагрузки; данная схема характерна для трещин, выявляемых в зоне B (см. рис. 3),</p> $\lambda = b/e_0, \quad k^2 = 1 - b^2/a^2, \quad K_{I,B} = M_B \frac{\sigma_p \sqrt{\pi b}}{E(k)}, \quad (25)$ <p>где M_B — коэффициент усиления интенсивности напряжений в точке B; $E(k)$ — коэффициент, зависящий от b/a.</p>
5		<p>Две полуэллиптические поверхностные трещины, перпендикулярные границе полупространства, под действием растягивающей и изгибающей нагрузок; данная схема характерна для трещин, выявляемых в зоне B (см. рис. 3).</p> <p>Плоскость $X_1 X_3$ совпадает со свободной поверхностью полупространства,</p> $K_{I,A_i} = F_{I,A_i} \sigma_0 \sqrt{\pi a_i}, \quad K_{I,B_i} = F_{I,B_i} \sigma_0 \sqrt{\pi a_i}, \quad K_{I,C_i} = F_{I,C_i} \sigma_0 \sqrt{\pi b_i}, \quad (26)$ <p>где σ_0 — напряжение на бесконечности; F — коэффициент.</p>

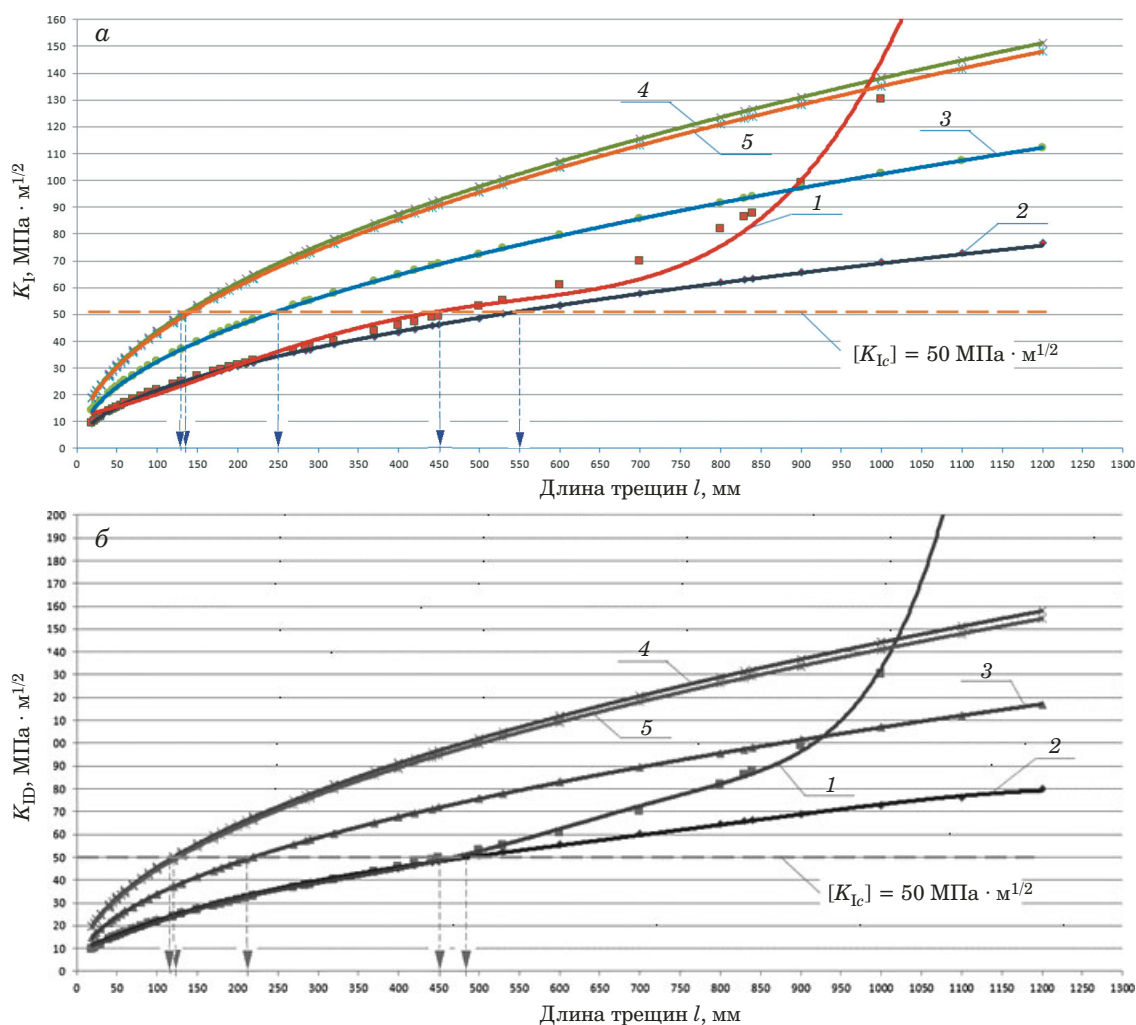


Рис. 5. Зависимости значений K_I (а) и K_{ID} (б) от размеров трещин при статическом (а) и динамическом (б) нагружении для различных схем: 1 — две сквозные трещины на расстоянии 5 мм, расчет по формуле (18), допустимые длины трещин $[l]_{ст} = 451$ мм; $[l]_д = 451$ мм; 2 — две сквозные трещины на расстоянии 100 мм, расчет по формуле (18), $[l]_{ст} = 550$ мм; $[l]_д = 485$ мм; 3 — внутренняя эллиптическая трещина, расчет по формулам (19), (20), (22), $[l]_{ст} = 250$ мм; $[l]_д = 210$ мм; 4 — поверхностная полуэллиптическая трещина, расчет по формулам (19), (20), (21), $[l]_{ст} = 128$ мм; $[l]_д = 115$ мм; 5 — угловая поверхностная трещина, расчет по формулам (19), (20), (23), $[l]_{ст} = 131$ мм; $[l]_д = 118$ мм

Fig. 5. Dependences of K_I (a) and K_{ID} (b) values on the crack size under static (a) and dynamic (b) loading for different schemes: 1 — two through cracks at a distance of 5 mm (scheme 1, table 5, formula 18), allowable crack lengths: $[l]_{st} = 451$ mm; $[l]_d = 451$ mm; 2 — two through cracks at a distance of 100 mm (scheme 1, table 5, formula 18), allowable crack lengths: $[l]_{st} = 550$ mm; $[l]_d = 485$ mm; 3 — internal elliptical crack according to (19), (20), (22), allowable crack lengths: $[l]_{st} = 250$ mm; $[l]_d = 210$ mm; 4 — surface semi-elliptical crack, calculation according to (19), (20), (21), allowable crack lengths: $[l]_{st} = 128$ mm; $[l]_d = 115$ mm; 5 — angular surface crack, calculation according to (19), (20), (23), allowable crack lengths: $[l]_{st} = 131$ mm; $[l]_d = 118$ mm

внутренних эллиптических трещин по формулам (19) – (23), выше, чем K_I , рассчитанные для сквозных трещин по обобщенной формуле (18). При этом наиболее опасными являются поверхностные полуэллиптические и угловые трещины. Так, максимально допустимая длина сквозной трещины при статическом нагружении согласно формуле (18) составляет 451 мм, а поверхностной угловой трещины, рассчитанной по формулам (19) – (23), — 131 мм, что в 3,44 раза меньше.

Таким образом, при консервативных оценках необходимо проводить расчет трещин с учетом направлений по двум осям по формулам (19) –

(23). При этом максимально допустимая длина внутренней эллиптической трещины в 1,9 раза больше, чем длина поверхностной угловой трещины. Поэтому наиболее опасными трещинами (с наименьшей допустимой длиной) являются угловые и полуэллиптические поверхностные трещины (см. рис. 5, а, кривые 4 и 5). При учете в расчетах существующих динамических нагрузок (см. рис. 5, б) разница не так велика, но она есть — значения КИН выше на 6%. Соответственно, величины допустимых длин трещин меньше примерно в 1,1 – 1,22 раза.

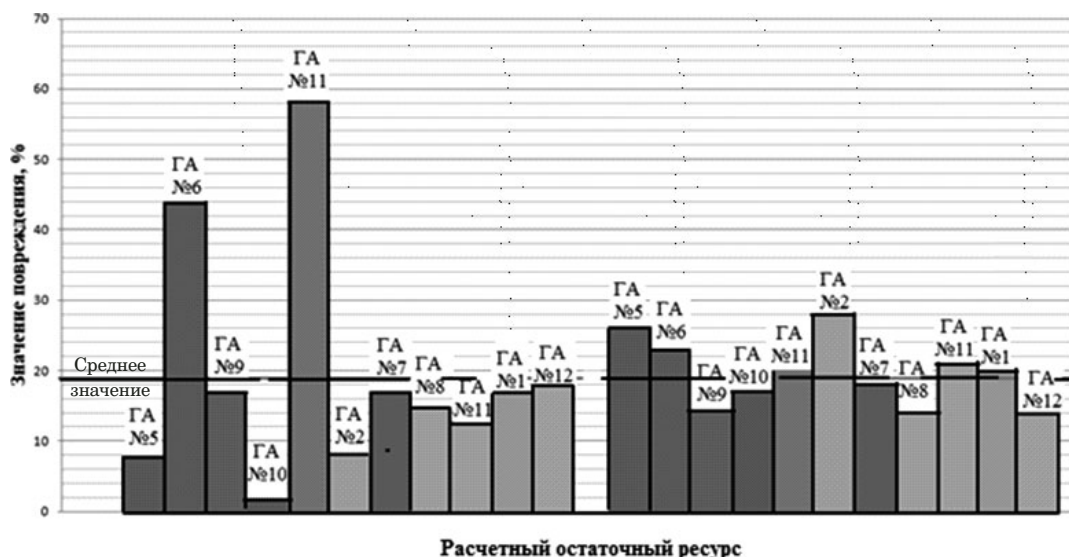


Рис. 6. Значения суммарного накопленного усталостного повреждения РК в цикле «пуск – останов» (а) и для рабочих режимов — на оборотной, лопастной и лопаточной частотах с учетом вихрей Кармана (б)

Fig. 6. The values of the total accumulated fatigue damage of the runners in the start – stop cycle (a) and for operating modes at the reverse, blade and blade frequencies with allowance for Karman vortices (b)

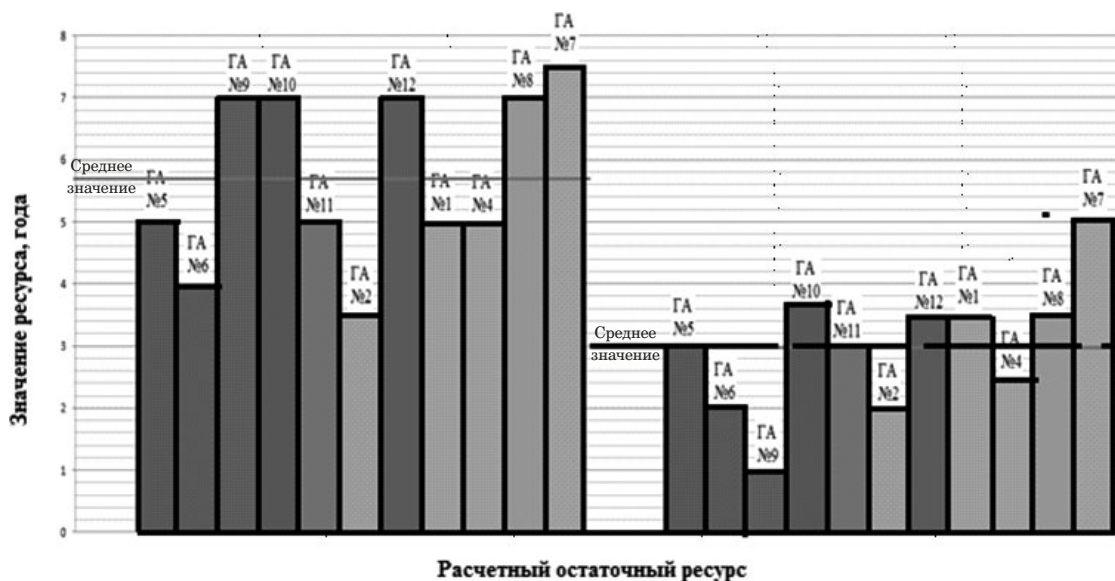


Рис. 7. Значения расчетного остаточного ресурса РК на стадии возникновения трещины без учета (а) и с учетом (б) многократного нагружения

Fig. 7. The values of the calculated residual life of the runners at the stage of crack initiation (without taking into account (a) and taking into account (b) multi-frequency loading)

Расчет остаточного ресурса рабочих колес

С использованием данных о уровнях наработки РК (см. табл. 2), фактической дефектности с момента их изготовления (см. табл. 1) и на момент диагностирования (см. табл. 3), а также формул (2) – (4), (13) – (15) выполнен расчет ресурса до возникновения усталостных трещин и с учетом их развития для ГА, а также их суммарной накопленной повреждаемости (рис. 6 – 9).

Относительное накопленное усталостное повреждение в циклах «пуск-останов» и для «рабочих режимов» (см. рис. 6) рассчитывали по формуле (4). Значения расчетного остаточного ресурса рабочих колес на стадии возникновения трещины (см. рис. 7) определяли по формуле (14), а на стадии роста трещины (см. рис. 8) — по (12), при этом учет многократности нагружения (см. рис. 7) проводили с учетом (15). На рис. 9 представлена диаграмма со значениями общего (сум-

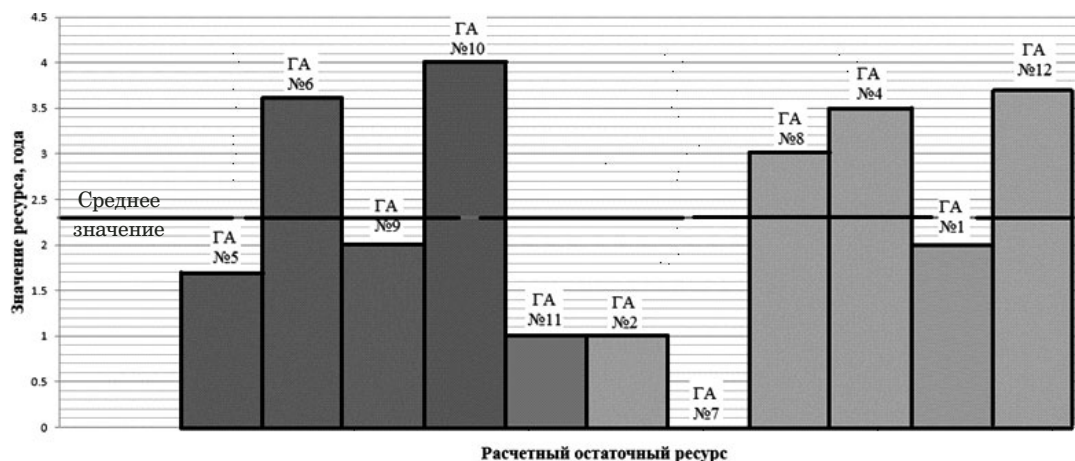


Рис. 8. Значения расчетного остаточного ресурса РК на стадии роста усталостных трещин

Fig. 8. Values of the calculated residual life of the runners at the stage of fatigue crack growth

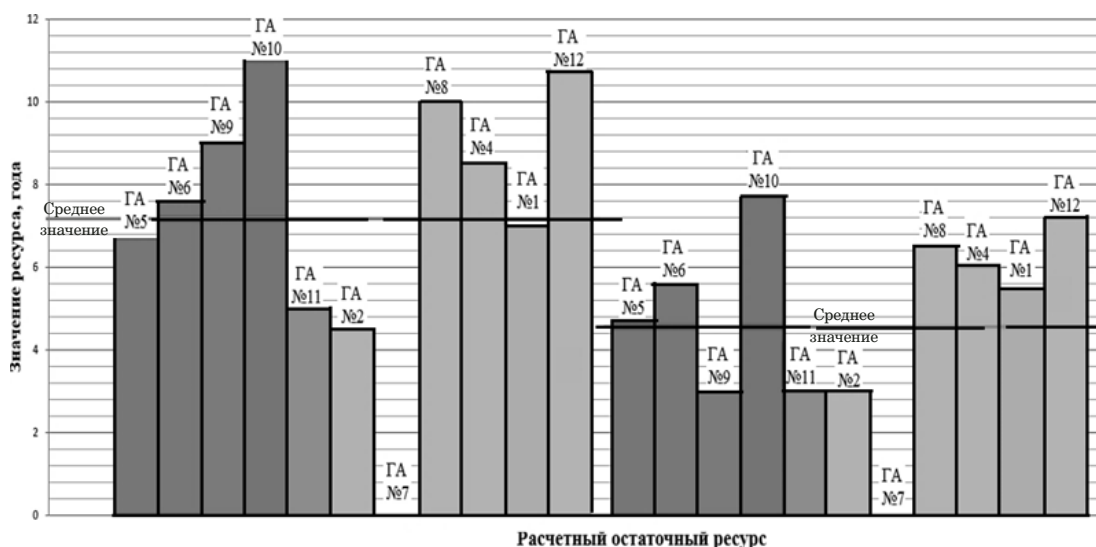


Рис. 9. Значения полного расчетного остаточного ресурса РК до образования и с учетом роста усталостных трещин: *a* и *б* — без учета и с учетом многочастотного нагружения

Fig. 9. Values of the calculated total residual life of the runners prior to the formation and taking into account the fatigue crack growth (without taking into account (*a*) and taking into account multi-frequency loading (*b*))

марного) расчетного остаточного ресурса рабочих колес на стадии развития трещины и на стадии ее роста.

Из рис. 6 видно, что суммарные накопленные повреждения РК большинства гидроагрегатов больше на режимах в цикле «пуск-останов», чем на рабочих режимах, или равны им. Как правило, при работе РК в цикле «пуск-останов» происходят наибольшие повреждения. Если же накопленные повреждения в цикле «пуск-останов» значительно меньше, чем в рабочем цикле, то это означает, что рабочее колесо имеет существенный запас по циклам «пуск-останов». При их равенстве, можно говорить о равномерной повреждаемости РК на всех циклах.

Анализ диаграмм, представленных на рис. 7, показывает значительное снижение остаточного ресурса РК по результатам расчетов с учетом влияния режима многочастотного нагружения — уменьшение среднего остаточного ресурса составляет 1,2 – 1,7 раза.

Из рис. 8 следует, что высокий остаточный ресурс наблюдается у ГА № 6 и № 10, у которых наиболее низкие значения суммарного накопленного усталостного повреждения РК в цикле «пуск-останов». Это подтверждает вывод о том, что эксплуатация в цикле «пуск-останов» существенно влияет на остаточный ресурс рабочих колес гидроагрегатов на стадии роста усталостных трещин. Для РК гидроагрегата № 7 остаточный ресурс исчерпан (см. рис. 8) в связи с рядом

факторов, в том числе высокими значениями наработки и наличием эксплуатационной дефектности.

Проведен расчет остаточного ресурса на стадии зарождения трещины и на стадии ее стабильного (устойчивого) роста до критического значения разрушения. Полный расчетный остаточный ресурс РК определяется суммой этих двух ресурсов (см. рис. 9).

Расчеты остаточного ресурса проводили в разные годы по фактическим результатам диагностирования РК (фактической поврежденности), имеющих на момент обследования разные уровни наработки и сроки проведения капитальных ремонтов. Очевидно, что РК каждого гидроагрегата имеют свой индивидуальный расчетный уровень остаточного ресурса на определенный момент времени. Поскольку в процессе ремонтно-восстановительных работ (например, в период плановых ремонтов) металл РК приводится в соответствие с требованиями нормативной документации (трещины и другие повреждения ремонтируются), индивидуальный расчетный уровень остаточного ресурса РК гидроагрегата на следующий период эксплуатации может быть выше.

Выводы

Представленные подходы к оценке остаточного ресурса позволяют проводить комплексную оценку накопленных усталостных повреждений, остаточного ресурса рабочих колес гидроагрегатов на стадиях возникновения и роста трещин с учетом многочастотного нагружения — в статической и динамической постановках. Значения расчетного остаточного ресурса, представленные на рис. 7–9, существенно отличаются. Это связано с разными значениями фактической наработки, количеством выявленных дефектов, проведением ремонтов и т.д. Но очевидно, что остаточный ресурс большинства гидроагрегатов весьма низок. Следует отметить, что при учете влияния динамической составляющей критическими являются дефекты меньшего размера, поэтому ее учет представляется актуальным. Очевиден также и разброс значений остаточного ресурса.

Среди специалистов отсутствует единое мнение относительно оптимальной типовой методики оценки ресурса элементов гидроагрегатов на стадии эксплуатации. Целесообразны новые подходы в расчетных обоснованиях и учет динамических эффектов [2, 8, 16, 20, 24].

Принимая во внимание комплекс оценок расчетного остаточного ресурса, можно сделать выводы о том, что рабочие колеса гидротурбин Красноярской ГЭС, спроектированные и изготовленные в 1960-х годах, значительно превысили

свой нормативный ресурс и на данный момент сохраняют определенный уровень остаточного ресурса, при этом успешно (безаварийно) эксплуатируются. Данная ситуация отражает высокий уровень инженерной проработки конструкции РК, что обеспечивает практическую работу в запроектных условиях эксплуатации. Следует отметить, что с 2018 г. проходит постепенная их замена на рабочие колеса новой модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Махутов Н. А.** Актуальные проблемы безопасности критически и стратегически важных объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. С. 5–9. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-1-05-09
2. **Георгиевская Е. В.** Ресурс гидротурбин — гарантия надежности и безопасности эксплуатации ГЭС. Аналитический обзор литературы. — LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018. — 164 с.
3. **Матвиенко Ю. Г., Резников Д. О., Кузьмин Д. А., Потапов В. В.** Оценка вероятности усталостного разрушения конструктивных элементов с учетом разброса начальных размеров трещин при детерминированном и случайном характерах нагружения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 10. С. 44–53. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-44-53
4. **Махутов Н. А., Гаденин М. М., Чернявский О. Ф., Чернявский А. О.** Механические свойства материалов в расчетах малоциклового деформирования конструкций / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 6. С. 52–59. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-6-52-59
5. **Анискович Е. В., Москвичев В. В., Черняев А. П.** Анализ результатов диагностирования рабочих колес гидротурбин Красноярской ГЭС при длительных сроках эксплуатации / Гидротехническое строительство, 2019. № 10. С. 19–27.
6. **Анискович Е. В., Москвичев В. В., Махутов Н. А. и др.** Оценка остаточных напряжений в лопастях рабочих колес гидроагрегатов / Гидротехническое строительство, 2018. № 11. С. 178–184.
7. Разрушение гидроагрегата № 2 Саяно-Шушенской ГЭС: причины и уроки: сборник материалов. В 3-х т. — М.: Гидроэнергетика России, 2013. Т. 1. — 480 с.; Т. 2. — 496 с.; Т. 3. — 408 с.
8. **Петреня Ю. К., Судаков А. В.** Прочность и ресурс энергооборудования / Труды НПО ЦКТИ. Вып. 291. — СПб.: НПО ЦКТИ, 2002. — 306 с.
9. **Михайлов В. Е., Хоменок Л. А., Судаков А. В., Обухов С. Г.** К вопросу комплексного диагностирования и экспертизы состояния оборудования ТЭС и ГЭС / Надежность и безопасность энергетики. 2010. № 2. С. 9–14.
10. **Смелков Л. Л., Гаврилов С. Н., Левина С. М. и др.** Оценка остаточного ресурса и вероятности безотказной работы гидроагрегата №1 Иркутской ГЭС / Гидротехническое строительство. 2009. № 9. С. 21–26.
11. **Ржаницын А. Р.** Теория расчета строительных конструкций на надежность. — М.: Стройиздат, 1978. — 239 с.
12. **Лепихин А. М., Махутов Н. А., Москвичев В. В., Черняев А. П.** Вероятностный риск-анализ конструкций технических систем. — Новосибирск: Наука, 2003. — 174 с.
13. Пат. RU 2 721 514 С1 Российская Федерация, МПК G 05 В 23/00. Способ оценки остаточного ресурса рабочего колеса гидротурбины на запроектных условиях эксплуатации / Георгиевская Е. В., Георгиевский Н. В.; заявитель и патентообладатель Георгиевская Е. В. — № 2019111714; заявл. 17.04.2019; опубл. 19.05.2020.
14. **Ковчик С. Е., Морозов Е. М.** Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие в 4-х т. / Под общ. ред. В. В. Панасюка. Т. 3. Характеристики кратковременной тре-

- щиностойкости материалов и методы их определения. — Киев: Наукова думка, 1988. — 434 с.
15. **Романив О. Н., Ярема С. Я., Никифорчин Г. Н.** Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пособие в 4-х т. / Под общ. ред. В. В. Панасюка. Т. 4. Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов. — Киев: Наукова думка, 1990. — 679 с.
 16. **Москвичев В. В., Махутов Н. А., Шокин Ю. И., Лепихин А. М.** Прикладные задачи конструкционной прочности и механики разрушения технических систем. — Новосибирск: Наука, 2021. — 796 с.
 17. **Матвиенко Ю. Г.** Модели и критерии механики разрушения. — М.: Физматлит, 2006. — 328 с.
 18. **Anderson T. L.** Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. — Boca Raton: CRC Press, 1991. — 793 p.
 19. **Egusquiza E., Valero C., Xingxing H., Jou E., Guardo A., Rodriguez C.** Failure investigation of a large pump-turbine runner / Engineering Failure Analysis. 2012. Vol. 23. P. 27 – 34.
 20. **Сивков В. Г.** Проблемы трещинообразования в лопастях рабочих колес гидроагрегатов Саяно-Шушенской ГЭС / Гидротехническое строительство. 2003. № 11. С. 51 – 52.
 21. **Габайдулин Д. Ю., Гречнева М. В.** Возможности восстановления лопастей гидротурбин, поврежденных кавитацией / Вестник ИрГТУ. 2012. № 12. С. 40 – 43.
 22. **Мураками Ю.** Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений. В 2-х томах. Т. 2 / Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 1016 с.
 23. **Лукинский В. С., Котиков Ю. Г., Зайцев Е. И.** Долговечность деталей шасси автомобиля. — Л.: Машиностроение, 1984. — 231 с.
 24. **Иванченко И. П., Прокопенко А. Н.** Анализ эксплуатационных материалов по образованию трещин на лопастях радиально-осевых гидротурбин Красноярской ГЭС / Гидротехническое строительство. 2019. № 10. С. 6 – 18.
 7. Destruction of the hydraulic unit N 2 of the Sayano-Shushenskaya hydroelectric power station: causes and lessons: a collection of materials. In 3 volumes. — Moscow: Gidrotekhn. Stroit. 2013. Vol. 1. — 480 p.; V. 2. — 496 p.; V. 3. — 408 p. [in Russian]
 8. **Petreni Yu. K., Sudakov A. V.** Strength and resource of power equipment / Proceedings of NPO CKTI. Issue 291. — St. Petersburg: NPO TsKTI, 2002. — 306 p. [in Russian]
 9. **Mikhailov V. E., Khomenok L. A., Sudakov A. V., Obukhov S. G.** On the issue of complex diagnostics and examination of the state of equipment of TPPs and HPPs / Nadezhn. Bezopasn. Energet. 2010. N 2. P. 9 – 14 [in Russian].
 10. **Smelkov L. L., Gavrilov S. N., Levina S. M., et al.** Assessment of the residual life and the probability of failure-free operation of the hydraulic unit N 1 of the Irkutsk HPP / Gidrotekhn. Stroit. 2009. N 9. P. 21 – 26 [in Russian].
 11. **Rzhanitsyn A. R.** Theory of calculation of building structures for reliability. — Moscow: Stroyizdat, 1978. — 239 p. [in Russian].
 12. **Lepikhin A. M., Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Chernyaev A. P.** Probabilistic risk analysis of the designs of technical systems. — Novosibirsk: Nauka, 2003. — 174 p. [in Russian].
 13. RF Pat. RU 2 721 514 C1, MPK G 05 B 23/00. Method for assessing the residual life of the impeller of a hydraulic turbine under design operating conditions / Georgievskaya E. V., Georgievsky N. V.; applicant and patent holder Georgievskaya E. V. — N 2019111714; appl. 17.04.2019; publ. 19.05.2020.
 14. **Kovchik S. E., Morozov E. M.** Fracture mechanics and strength of materials: Reference book. In 4 vols. / Vol. 3. Characteristics of short-term crack resistance of materials and methods for their determination / V. V. Panasyuk, Ed. — Kyiv: Naukova Dumka, 1988. — 434 p. [in Russian]
 15. **Romaniv O. N., Yarema S. Ya., Nikiforchin G. N.** Fracture mechanics and strength of materials: Reference book. In 4 vols. / Vol. 4. Fatigue and cyclic crack resistance of structural materials / V. V. Panasyuk, Ed. — Kyiv: Naukova. Dumka, 1990. — 679 p. [in Russian]
 16. **Moskvichev V. V., Makhutov N. A., Shokin Yu. I., Lepikhin A. M.** Applied problems of structural strength and fracture mechanics of technical systems. — Novosibirsk: Nauka, 2021. — 796 p. [in Russian]
 17. **Matvienko Yu. G.** Models and Criteria of Fracture Mechanics. — Moscow: Fizmatlit, 2006. — 328 p. [in Russian]
 18. **Anderson T. L.** Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. — Boca Raton: CRC Press, 1991. — 793 p.
 19. **Egusquiza E., Valero C., Xingxing H., Jou E., Guardo A., Rodriguez C.** Failure investigation of a large pump-turbine runner / Engineering Failure Analysis. 2012. Vol. 23. P. 27 – 34.
 20. **Sivkov V. G.** Problems of cracking in the blades of impellers of hydraulic units of the Sayano-Shushenskaya HPP / Gidrotekhn. Stroit. 2003. N 11. P. 51 – 52 [in Russian].
 21. **Gabaidulin D. Yu., Grechneva M. V.** Possibilities of restoring hydroturbine blades damaged by cavitation / Vestn. IrGTU. 2012. N 12. P. 40 – 43 [in Russian].
 22. **Murakami Yu.** Handbook of stress intensity factors: In 2 vols. Vol. 2. — Moscow: Mir, 1990. — 1016 p. [Russian translation].
 23. **Lukinskiy V. S., Kotikov U. G., Zaicev E. I.** Durability of vehicle chassis parts. — L.: Mashinostroenie, 1984. — 231 p. [in Russian].
 24. **Ivanchenko I. P., Prokopenko A. N.** Analysis operational materials about educational cracks on radial axial water turbine blades of the Krasnoyarsk hydropower station / Gidrotekhn. Stroit. 2019. N 10. P. 6 – 18 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-6-76-82>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ УСТАЛОСТНОГО НАГРУЖЕНИЯ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПРОУШИН ДИАФРАГМ ПРЕДКРЫЛКА САМОЛЕТА

© Дмитрий Владимирович Гриневич^{1*}, Ирина Владимировна Гулина¹, Николай Олегович Яковлев¹, Давид-Сослан Владимирович Дзандаров¹, Андрей Альфредович Глаговский², Юлия Валентиновна Ермакова²

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: d.v.grinevich@gmail.com

² Филиал ПАО «Корпорация «Иркут» — «Региональные самолёты», Россия, 115280, Москва, Ленинская Слобода, д. 26, стр. 5.

Статья поступила 25 октября 2022 г. Поступила после доработки 24 декабря 2022 г. Принята к публикации 28 февраля 2023 г.

Высокопрочный алюминиевый сплав 1933 отличается хорошими физико-механическими свойствами и высокой технологичностью, поэтому находит широкое применение в самых ответственных силовых конструкциях летательных аппаратов. Например, его используют в современных самолетах Ан-148, SSJ. Из этого сплава производят различные детали шарнирных соединений, для которых важно исследование долговечности при сложнапряженном состоянии. В работе представлены результаты статических и динамических испытаний конструктивно-подобных образцов (двух типов), изготовленных по серийной технологии и соответствующих форме реальных проушин диафрагм предкрылков самолета. Для получения уточненных характеристик сплава в состоянии ТЗ выполнены предварительные усталостные испытания стандартных образцов — полос с отверстием. Для анализа механического поведения сплава при различном амплитудно-частотном характере нагрузки варьировали асимметрию цикла нагружения R , которая составляла 0,1; 0,2; 0,5; 0,6; 0,76; 0,82, и частоту воздействия (10, 60 и 100 Гц). Варьирование среднего напряжения цикла нагружения показало, что его повышение снижает количество циклов до разрушения проушин. Так, для амплитуды 5 кг/мм² увеличение среднего напряжения в два раза вызвало падение усталостной долговечности на два порядка.

Ключевые слова: усталость; долговечность; моделирование; испытания; разрушение; проушина; метод конечных элементов.

STUDY OF THE IMPACT OF FATIGUE LOADING ON THE DURABILITY OF AIRCRAFT SLAT MEMBRANE EYELETS

© Dmitry V. Grinevich^{1*}, Irina V. Gulina¹, Nikolay O. Yakovlev¹, David-Soslan V. Dzandarov¹, Andrey A. Glagovskii², Yulia V. Ermakova²

¹ National Research Center “Kurchatov Institute” — VIAM, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: d.v.grinevich@gmail.com

² Regional Aircraft-Branch of the Irkut Corporation, 26-5, Leninskaya Sloboda, Moscow, 115280, Russia

Received October 25, 2022. Revised December 24, 2022. Accepted February 28, 2023.

A high-strength aluminum alloy 1933 being distinguished by good physico-mechanical properties and high manufacturability is widely used in the most critical power aircraft structures, e.g., in a modern AN-148 SSJ aircraft. The alloy is used in production of various parts of articulated joints, thus making study of the durability of the alloy in a complex stress state a relevant goal. We present the results of static and dynamic tests of structurally similar samples (of two types) manufactured according to serial technology and corresponding to the shape of real eyelets of the airframe slats. Preliminary fatigue tests of standard samples (a strip with a hole) were performed to obtain the refined characteristics of the alloy in the T3 state. To analyze the mechanical behavior of the alloy with a different amplitude-frequency character of loading, the asymmetry of the loading cycle ($R = 0.1; 0.2; 0.5; 0.6; 0.76; 0.82$) and exposure frequencies (10, 60, and 100 Hz) were varied. It is shown that an increase in the average stress of the loading cycle reduced the number of cycles before the destruction of the eyelets: a 2-fold increase in the average stress resulted in a drop in fatigue life by two orders of magnitude (for an amplitude of 5 kg/mm²).

Keywords: fatigue; durability; simulation; testing; fracture; eyelet; finite element method.

Введение

В современных летательных аппаратах широко применяют шарнирные соединения (шасси, узлы поворота крыла, механизмы перекоса и управления лопастями винта вертолетов и др.). Результаты исследования их работоспособности, концентрации в них напряжений определяют долговечность таких соединений [1, 2]. Данная работа посвящена расчетно-экспериментальному исследованию усталостного нагружения с дополнительным монтажным напряжением и оценке влияния параметров нагружения на долговечность проушин диафрагм (из сплава 1933) предкрылка самолета [3 – 8].

Высокопрочный сплав 1933 используют в самых ответственных силовых конструкциях благодаря его высоким физико-механическим свойствам и технологичности. Сплав 1933 в состоянии ТЗ широко применяют в современных самолетах Ан-148, SSJ в виде крупногабаритных поковок, штамповок и прессованных полос для массивных элементов внутреннего силового каркаса. Его использование позволяет снизить массу конструкции на 10 – 15 % и продлить ее эксплуатационный ресурс в 1,5 раза [6 – 16].

Методы исследования

Исследование проводили на конструктивно-подобных образцах (КПО), моделирующих проушины диафрагмы типовой конструкции с втулками предкрылка самолета, изготовленными по производственной технологии [17, 18]. Использовали КПО в двух вариантах — КПО1 и КПО2 (рис. 1). КПО имели следующие размеры: ширина 32 мм; толщина 7 мм; расстояние между отверстиями 100 мм; диаметр отверстий 11 мм; внутренний диаметр втулок 8 мм. Радиусы скругления проушин КПО1 — 12 мм, КПО2 — 24 мм; общая длина КПО1 — 124 мм, КПО2 — 128 мм. Кольцевидные вкладки выполняли из стали. Нагружение проводили через шпильки.

Исследование включало в себя: статическое испытание на растяжение (см. рис. 1, в), усталостные испытания КПО1, КПО2 и стандартных образцов — полос с отверстием — при различных уровнях нагружения (σ_m , σ_a) и частотах (f) [19, 20]. Испытания проводили до разрушения образцов. При достижении базы $N_0 = 10^6$ циклов испытание останавливали.

При статическом растяжении средняя разрушающая нагрузка для КПО1 составила 32,17 кН, для КПО2 — 38,3 кН.

По исходным данным было проведено моделирование нагружения КПО. Модель материала проушины — изотропная линейная, с модулем упругости 70,6 ГПа; шпильки — жесткие, вкладки из стали (модуль упругости 210 ГПа). Шпиль-



Рис. 1. Вид КПО1 (а), КПО2 (б) и разрушенных образцов (в)

Fig. 1. Structurally similar samples: *a* — КПО1, *b* — КПО2, *c* — fractured samples

ки и вкладки соединяли связанным контактом. Между вкладкой и проушиной задавали контакт с трением (использовали коэффициент 0,5). Нижнюю шпильку закрепляли по краям, к верхней прикладывали нагрузку.

Обсуждение результатов

Для моделирования монтажного нагружения использовали максимальный натяг, равный (согласно допуску Н8) 14 мкм. Для обеспечения такого перемещения втулку виртуально нагревали, благодаря чему радиальное перемещение (без проушины) составило $u_r = 7$ мкм (рис. 2, а). Напряжения в проушине от монтажного нагружения представлены на рис. 2, б, в.

На рис. 3 представлены поля напряжений при статическом нагружении. Напряжения максимальны по сторонам от отверстия и их распределение соответствует направлениям, по которым происходило смятие материала и разрушение образцов (см. рис. 1, в) [21, 22].

Для получения усталостных свойств материала для моделирования исследовали усталостную долговечность сплава 1933 (коэффициент асимметрии $R = 0,1$; частота $f = 3$ Гц) на образцах в виде полос с отверстием с коэффициентом концентрации $K_t = 2,6$ (рис. 4). По полученным экспериментальным точкам (см. рис. 4, б) строили аппроксимирующую кривую 2 усталости типа $N\sigma^m = 10^C$. Далее данную кривую смещали в соответствии с коэффициентом концентрации $K_t = 2,6$ и получали кривую 3 для модели сплава 1933. Согласно полученной модели рассчитыва-

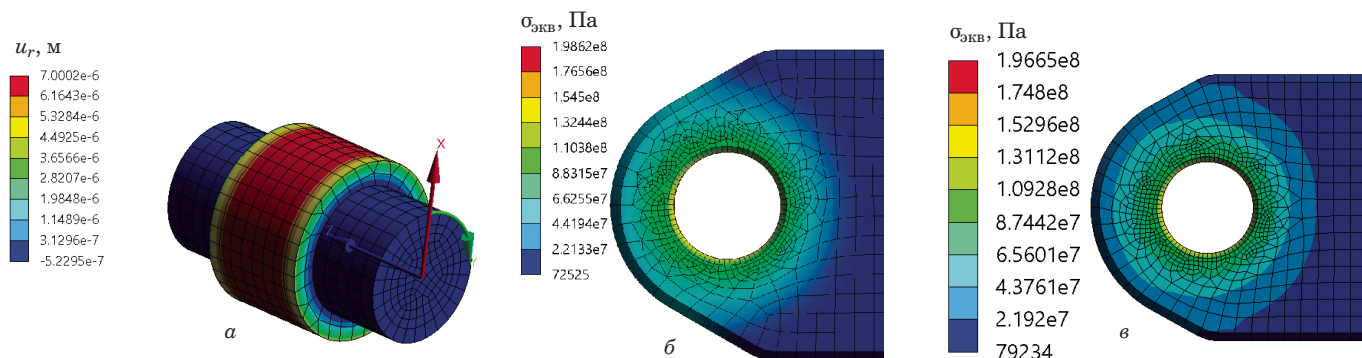


Рис. 2. Результаты монтажного нагружения шпильки с втулкой (а); КПО1 (б); КПО2 (в)

Fig. 2. The results of loading: a — stud with bushing; b — KPO1; c — KPO2

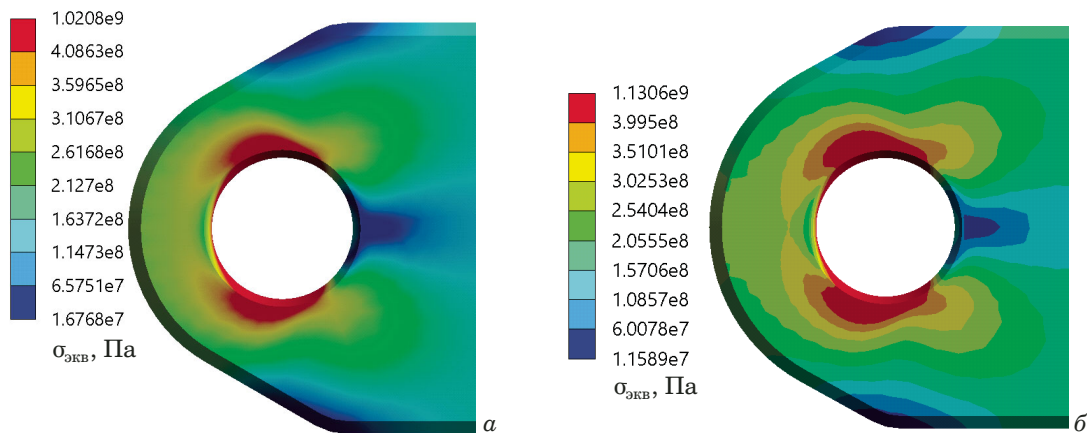


Рис. 3. Поля напряжений при статическом нагружении: а — КПО1; б — КПО2

Fig. 3. Stress fields under static loading: a — KPO1; b — KPO2

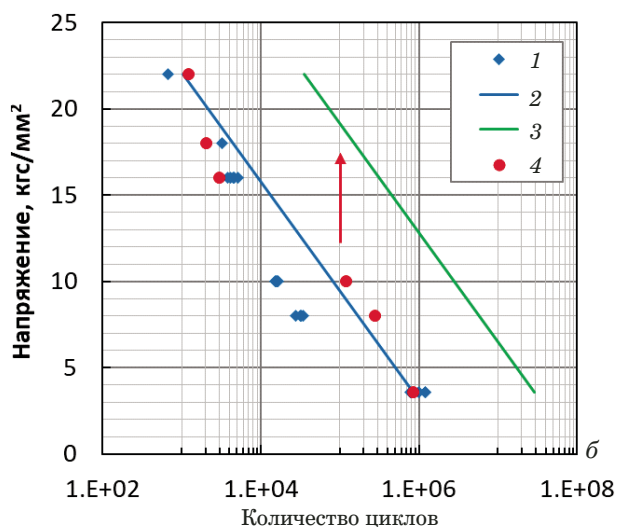


Рис. 4. Моделирование образца «полоса с отверстием» (а), результаты испытаний (б): 1 — эксперимент; 2 — аппроксимирующая кривая; 3 — кривая для модели сплава 1933; 4 — расчетные значения

Fig. 4. Results of simulation (a) and testing (b) for a strip with a hole: 1 — experiment; 2 — approximating curve; 3 — curve for a model alloy 1933; 4 — calculated values

ли долговечность полосы с отверстием (4). Данную модель долговечности сплава 1933 заклады-

вали в расчет усталостной долговечности проушин КПО1 и КПО2.

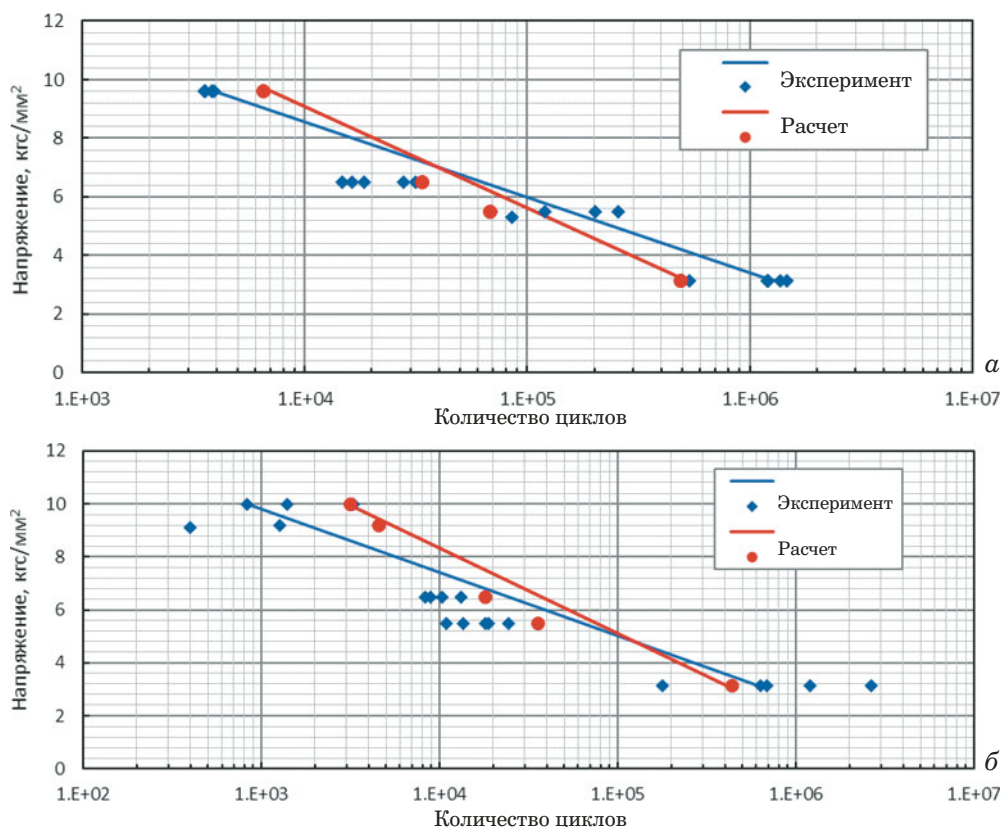


Рис. 5. Результаты испытаний на усталость при $R = 0,1, f = 3$ Гц для КПО1 (а) и КПО2 (б)

Fig. 5. Fatigue test at $R = 0.1; f = 3$ Hz: a — KPO1, b — KPO2

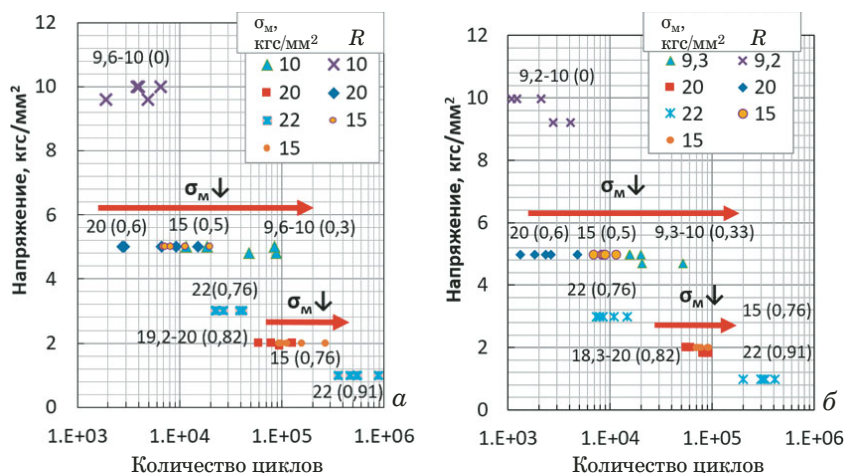


Рис. 6. Результаты исследования усталостной долговечности при разных уровнях σ_m ($f = 3$ Гц) для КПО1 (а) и КПО2 (б)

Fig. 6. Durability at different values of σ_m ($f = 3$ Hz): a — KPO1, b — KPO2

На рис. 5 представлены результаты испытаний на усталость с частотой 3 Гц и коэффициентом асимметрии $R = 0,1$, а также расчетные данные, полученные по модели. Значения аппроксимирующих кривых усталости: $m_1 = 5,19; C_1 = 13,85; m_2 = 5,72; C_2 = 14,31$.

Проводили исследование влияния уровня среднего напряжения σ_m на усталостную долговечность КПО1 и КПО2 при частоте нагружения

$f = 3$ Гц. Результаты представлены на рис. 6, где рядом с маркерами указаны соответствующие значения σ_m и в скобках — коэффициенты асимметрии R .

При уровне нагружения амплитудным значением $\sigma_a = 5$ кг/мм² хорошо видно, что по мере снижения среднего напряжения σ_m количество циклов до разрушения проушин увеличивается. Снижение среднего напряжения в два раза вы-

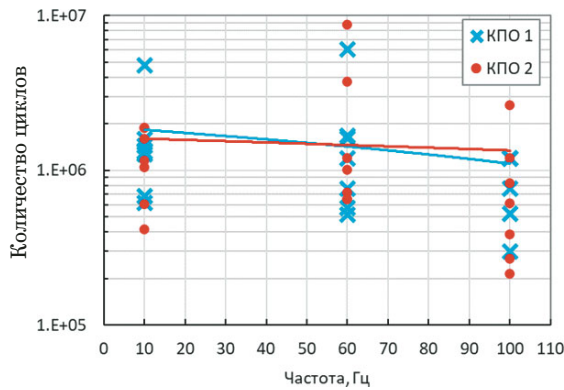


Рис. 7. Зависимость усталостной долговечности от частоты испытаний ($R = 0,1$)

Fig. 7. Frequency dependence of the durability ($R = 0.1$)

звало рост количества циклов до разрушения на два порядка [23].

Влияние частоты нагружения на усталостную долговечность проушин исследовали для асимметрии $R = 0,1$ (рис. 7), а также для разных сочетаний уровней нагрузки и асимметрии циклов (рис. 8). Испытания проводили для частот 10, 60 и 100 Гц. Полученные данные с учетом рассеяния индивидуальных значений, характерного для усталостных испытаний, а также статистических данных, не показали наличия зависимости усталостной долговечности от частоты испытаний.

Заключение

Проведенное исследование долговечности соединений с натягом (проушин из сплава 1933) позволило получить зависимости количества

циклов до разрушения от величины уровня нагружения. Определены значения аппроксимирующих кривых усталости типа $N\sigma^m = 10^C$: $m_1 = 5,19$, $C_1 = 13,85$ — для КПО1 с радиусом скругления проушин 12 мм; $m_2 = 5,72$, $C_2 = 14,31$ — для КПО2 с радиусом скругления проушин 24 мм. Совместно с экспериментом проведено моделирование с помощью метода конечных элементов статического и усталостного нагружения проушин. На основе сопоставления расчета и эксперимента определены параметры математической модели материала для сплава 1933ТЗ в целях дальнейших моделирования конструкции летательных аппаратов и оценки долговечности деталей.

Для анализа поведения сплава при различном амплитудно-частотном характере нагрузки варьировали асимметрию цикла нагружения, а также частоту воздействия. Проведены испытания при R , равной 0,1; 0,2; 0,5; 0,6; 0,76; 0,82. Варьирование среднего напряжения цикла нагружения показало, что его увеличение снижает количество циклов до разрушения проушин. Так, при $\sigma_a = 5$ кг/мм² увеличение σ_m в два раза вызвало падение усталостной долговечности на два порядка.

Исследование влияния частоты усталостного нагружения на долговечность не показало наличия зависимости между ними (исследование проведено на частотах 10, 60 и 100 Гц). Наблюдаемые отдельные отклонения, вероятнее всего, связаны с величиной натяга, что требует дальнейших исследований.

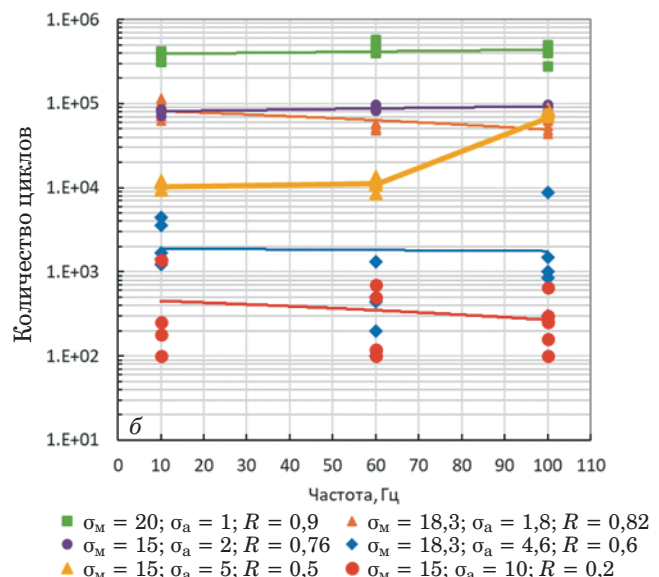
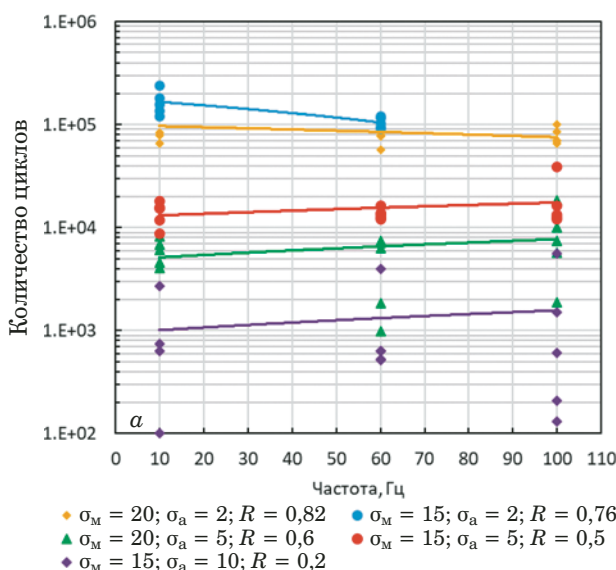


Рис. 8. Зависимости усталостной долговечности от частоты при различных сочетаниях σ и R : а — КПО1, б — КПО2

Fig. 8. Frequency dependence of the durability at different combinations of σ and R : a — КПО1, b — КПО2

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

ЛИТЕРАТУРА

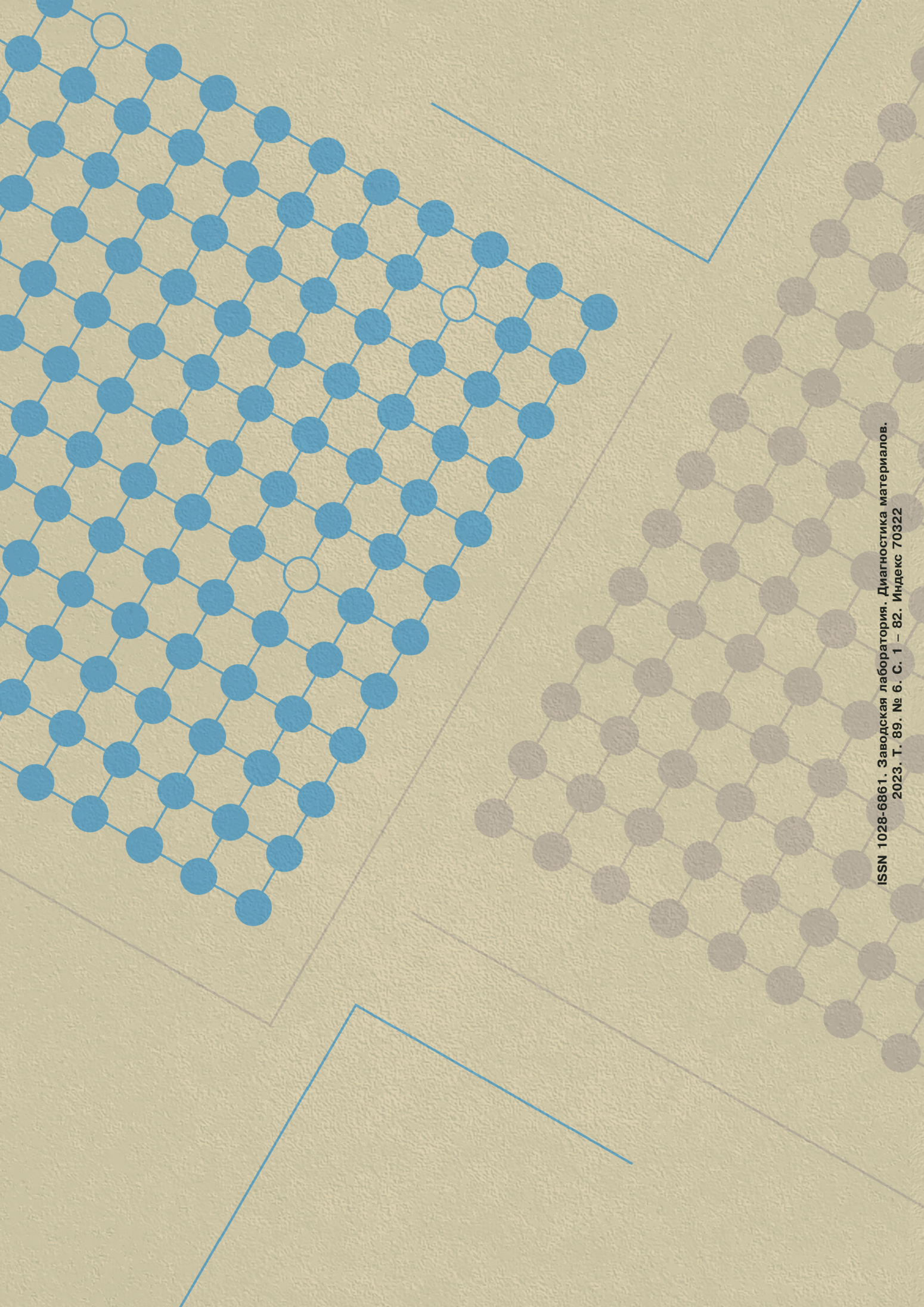
- Смирнов Н. Н., Владимиров Н. И., Черненко Ж. С. и др. Техническая эксплуатация летательных аппаратов: учеб. для вузов / Под ред. Н. Н. Смирнова. — М.: Транспорт, 1990. — 423 с.
- Батышев К. А., Батышев А. И. Свойства алюминиевых сплавов / Литейное производство. 2020. № 1. С. 21 – 26.
- Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys / Mater. Design. 2014. N 56. P. 862 – 871. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.002
- Schijve J. Fatigue of aircraft materials and structures / Int. J. Fatigue. 1994. Vol. 16. N 1. P. 21 – 32.
- Антипов В. В., Сенаторова О. Г., Ткаченко Е. А., Вахромов Р. О. Алюминиевые деформируемые сплавы / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 167 – 182.
- Антипов В. В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 157 – 167.
- Вахромов Р. О., Ткаченко Е. А., Попова О. И., Милевская Т. В. Обобщение опыта применения и оптимизация технологии изготовления полуфабрикатов из высокопрочного алюминиевого сплава 1933 для силовых конструкций современной авиационной техники / Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2 (31). С. 34 – 39. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-34-39
- Дуюнова В. А., Леонов А. А., Молдцов С. В. Вклад ВИАМ в разработку легких сплавов и борьбу с коррозией изделий ракетно-космической техники / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 2. Ст. 3. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-22-30
- Григорьев В. В. Исследование технологии модифицирования алюминиевых сплавов / Материалы 76-й студенческой научной конференции, Брянск, 25 марта 2021 года. — Брянск: Брянский государственный технический университет, 2021. С. 283 – 286.
- Chemin A., Spinelli D., Filho W., et al. Corrosion Fatigue Crack Growth of 7475 T7351 Aluminum Alloy under Flight Simulation Loading / Proc. Eng. 2015. N 101. P. 85 – 92. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.02.012
- Nunomura Sh. Fatigue in aluminum and aluminum alloy / J. Jap. Inst. Light Met. 1978. N 28. P. 566 – 574. DOI: 10.2464/jilm.28.566
- Eskin D. G., Toropova L. S. Tensile and elastic properties of deformed heterogeneous aluminium alloys at room and elevated temperatures / Mater. Sci. Eng. A. 1994. N 183(1). P. L1 – L4.
- Sanchez M., Mallor C., Canales M., et al. Digital Image Correlation parameters optimized for the characterization of fatigue crack growth life / Measurement. 2001. N 174. 109082. DOI: 10.1016/j.measurement.2021.109082
- Yankin A., Wildemann V., Belonogov N., Staroverov O. Influence of static mean stresses on the fatigue behavior of 2024 aluminum alloy under multiaxial loading / Frattura ed Integrita Strutturale. 2019. N 14(51). P. 151 – 163. DOI: 10.3221/igf-esis.51.12
- Фридляндер И. Н. Создание, исследование и применение алюминиевых сплавов. Избранные труды. — М.: Наука, 2013. — 291 с.
- Фридляндер И. Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. — М.: Металлургия. 1979. — 209 с.

- Желонкина С. И. Обзор современных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов под нанесение металлопокрытий (часть 1) / Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17. № 5. С. 227 – 231.
- Григорьев В. В. Исследование технологии модифицирования алюминиевых сплавов / Материалы 76-й студенческой научной конференции, Брянск, 25 марта 2021 года. — Брянск: Брянский государственный технический университет, 2021. С. 283 – 286.
- Книшкна С. И. Сопротивление разрушению алюминиевых сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 279 с.
- Мугатаров А. И., Вильдеман В. Э., Янкин А. С. Усталостное разрушение образцов алюминиевого сплава в условиях двухосных циклических воздействий / Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. 2021. Т. 2. С. 126 – 128.
- Орешко Е. И., Ерасов В. С., Гриневич Д. В., Шершак П. В. Обзор критериев прочности материалов / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 9. Ст. 12. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126
- 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
- Нестеренко Г. И., Кулемин А. В., Ким А. С. и др. Сравнительное исследование характеристик современных алюминиевых сплавов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 7. С. 50 – 55. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-50-55

REFERENCES

- Smirnov N. N., Vladimirov N. I., Chernenko Zh. S., et al. Technical maintenance of aircraft: textbook for universities / N. N. Smirnov, Ed. — Moscow: Transport, 1990. — 423 p. [in Russian].
- Batyshev K. A., Batyshev A. I. Properties of aluminum alloys / Lit. Proizv. 2020. N 1. P. 21 – 26.
- Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys / Mater. Design. 2014. N 56. P. 862 – 871. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.002
- Schijve J. Fatigue of aircraft materials and structures / Int. J. Fatigue. 1994. Vol. 16. N 1. P. 21 – 32.
- Antipov V. V., Senatorova O. G., Tkachenko E. A., Vakhromov P. O. Aluminium wrought alloys / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 167 – 182 [in Russian].
- Antipov V. V. Strategies of Developing Titanium, Magnesium, Beryllium and Aluminium Alloys / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N S. P. 157 – 167 [in Russian].
- Vakhromov R. O., Tkachenko E. A., Popova O. I., Milevskaya T. V. Summarizing of the experience of usage and optimization of manufacturing technology semi-finished products of high strength aluminum alloy 1933 for the primary structures of modern aircrafts / Aviats. Mater. Tekhnol. 2014. N 2 (31). P. 34 – 39 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-34-39
- Duyunova V. A., Leonov A. A., Molodtsov S. V. V.IAM's contribution to the development of light alloys and the corrosion control of rocket and space technology products / Tr. V.IAM: Elektron. Nauch.-Tekhn. Zh. 2020. N 2. Art. 3. [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-22-30
- Grigoriev V. V. Research on the technology of modifying aluminum alloys / Proceedings of the 76th student scientific conference. Bryansk, March 25, 2021. — Bryansk: Bryansk Gos. Tekn. Univ., 2021. P. 283 – 286 [in Russian].
- Chemin A., Spinelli D., Filho W., et al. Corrosion Fatigue Crack Growth of 7475 T7351 Aluminum Alloy under Flight Simulation Loading / Proc. Eng. 2015. N 101. P. 85 – 92. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.02.012
- Nunomura Sh. Fatigue in aluminum and aluminum alloy / J. Jap. Inst. Light Met. 1978. N 28. P. 566 – 574. DOI: 10.2464/jilm.28.566

12. **Eskin D. G., Toropova L. S.** Tensile and elastic properties of deformed heterogeneous aluminium alloys at room and elevated temperatures / *Mater. Sci. Eng. A*. 1994. N 183(1). P. L1 – L4.
13. **Sanchez M., Mallor C., Canales M., et al.** Digital Image Correlation parameters optimized for the characterization of fatigue crack growth life / *Measurement*. 2001. N 174. 109082. DOI: 10.1016/j.measurement.2021.109082
14. **Yankin A., Wildemann V., Belonogov N., Staroverov O.** Influence of static mean stresses on the fatigue behavior of 2024 aluminum alloy under multiaxial loading / *Frattura ed Integrità Strutturale*. 2019. N 14(51). P. 151 – 163. DOI: 10.3221/igf-esis.51.12
15. **Fridlyander I. N.** Creation, research and application of aluminum alloys. Selected works. — Moscow: Nauka, 2013. — 291 p. [in Russian].
16. **Fridlyander I. N.** Aluminum deformable structural alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 209 p. [in Russian].
17. **Zhelonkina S. I.** Review of modern methods of surface preparation of aluminum alloys for the application of metal coatings (part 1) / *Uproch. Tekhnol. Pokryt.* 2021. Vol. 17. N 5. P. 227 – 231 [in Russian].
18. **Grigoriev V. V.** Research on the technology of modifying aluminum alloys / Proceedings of the 76th student scientific conference, Bryansk, March 25, 2021. — Bryansk: Bryansk Gos. Tekn. Univ., 2021. P. 283 – 286 [in Russian].
19. **Kishkina S. I.** Resistance to failure of aluminum alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 279 p. [in Russian].
20. **Mugatarov A. I., Vildeman V. E., Yankin A. S.** Fatigue fracture of aluminum alloy specimens under biaxial cyclic impact / *Aérokosm. Tekhn. Vys. Tekhnol. Innov.* 2021. Vol. 2. P. 126 – 128 [in Russian].
21. **Oreshko E. I., Erasov V. S., Grinevich D. V., Shershak P. V.** Review of criteria of durability of materials / *Tr. VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2019. N 9. Art. 12. [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126
22. **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
23. **Nesterenko G. I., Kulemin A. V., Kim A. S., et al.** Comparison of the characteristics of modern aluminum alloys / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 7. P. 50 – 55 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-7-50-55



ISSN 1028-6861. Заводская лаборатория. Диагностика материалов.
2023, Т. 89, № 6. С. 1 – 82. Индекс 70322