

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА
МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

2024. № 2

Том 90

ДОРОГИЕ ЧИТАТЕЛИ!

Продолжается подписка на 2024 год!

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

Цены на первое полугодие 2024 года при подписке через редакцию (с доставкой)

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

**Обращаем Ваше внимание, что цены на журнал меняются каждые полгода!
При подписке на год цена на второе полугодие не изменится!**

Для оформления подписки через Издательство направьте заявку по электронной почте zavlabor@imet.ac.ru, указав реквизиты Вашей организации, контактный номер 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 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

№ 2

2024
Том 90

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», 2024

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 14.02.2024
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

- Лепилина М. Ю., Якубенко Е. В., Ермолаева Т. Н., Барановская В. Б. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа цинк-алюминий-магниевого сплава 5
- Измайлов Р. Р., Дроздов В. А., Мироненко Р. М., Лавренов А. В. Определение палладия в катализаторах на различных углеродных носителях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой 12
- Денисов Е. И., Семенищев В. С., Войтенко М. В., Рянский Д. В. Оценка точности способа фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе образцов почвы с использованием энергодисперсионного спектрометра ARL Quant'X с программным пакетом UniQuant 19

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Винокуров Е. Г., Гайнетдинов Ч. Р., Графушин Р. В., Скопинцев В. Д., Васильев В. В., Бурухина Т. Ф. Исследование ключевых факторов для минимизации шероховатости химических покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P 29
- Желудкевич А. Л., Карпушенков С. А., Карпушенкова Л. С., Коновалова А. В., Игнатенко О. В., Шёлковая Т. В. Исследование износостойкости композиционных покрытий, модифицированных частицами h-BN, на магниевом сплаве AZ31 39
- Анкудинов А. Б., Алымов М. И., Зеленский В. А., Капустин Р. Д., Сычев А. Е., Шустов В. С. Определение характеристик пористости пикнометрическими методами 47

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Монин С. А., Горбовец М. А., Ходинев И. А. О применении методов численного дифференцирования для определения скорости роста трещины усталости 53
- Половый А. О., Лисаченко Н. Г. Расчет напряженно-деформированного состояния слоев ортогонально-армированного полимерного композиционного материала на основе экспериментальной диаграммы деформирования при одноосном растяжении 62
- Мыльников В. В., Дмитриев Э. А., Шетулов Д. И. Установка и методика испытаний на частотную стабильность при циклическом нагружении металлов и сплавов 73

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 Римского университета, Италия,
Рим

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

КОЖАК Дражан,

профессор Университета имени Йосипа Юрая
Штросмайера, Хорватия, Осиек

КОТЮСОВ Андрей Георгиевич,

профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич,

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

МАТЮНИН Вячеслав Михайлович,

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

МОРОЗОВ Евгений Михайлович,

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,

профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,

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

НОСОВА Марина Евгеньевна,

заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович,

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

ПЛЮВИНАЖ Гай,

профессор, Университет Лорейн, Франция

ШПИГУН Олег Алексеевич,

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

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

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

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель акад. РАН Д. А. НОВИКОВ

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

№ 2 2024
VOL. 90

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

Published since 1932

Publisher Address:

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

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

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

Founder
© TEST-ZL Publishing, LLC, 2024

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

Approved for printing 14.02.2024
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

- Lepilina M. Yu., Yakubenko E. V., Ermolaeva T. N., Baranovskaya V. B.** Development of a technique for X-ray fluorescence analysis of zinc-aluminum-magnesium alloys 5
- Izmailov R. R., Drozdov V. A., Mironenko R. M., Lavrenov A. V.** Determination of palladium content in catalysts based on different carbon supports by inductively coupled plasma — atomic emission spectrometry (ICP-AES) 12
- Denisov E. I., Semenishchev V. S., Voitenko M. V., Ryansky D. V.** Assessment of the accuracy of the method of fundamental parameters for XRF analysis of soil samples using an ARL Quant'X energy dispersive spectrometer with the UniQuant software 19

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Vinokurov E. G., Gainetdinov C. R., Grafushin R. V., Skopintsev V. D., Vasilev V. V., Burukhina T. F.** Study of crucial factors for minimizing the roughness of chemical coatings with Ni – P and Ni – Cu – P alloys 29
- Zhaludkevich A. L., Karpushenkov S. A., Karpushenkava L. S., Konovalova A. V., Ignatenko O. V., Shoukavaya T. V.** Study of the wear resistance of composite coatings modified with h-BN particles on AZ31 magnesium alloy 39
- Ankudinov A. B., Alymov M. I., Zelensky V. A., Kapustin R. D., Sychev A. E., Shustov V. S.** Determination of the porosity characteristics by pycnometric methods 47

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Monin S. A., Gorbovets M. A., Khodinev I. A.** On the application of numerical differentiation methods to the determination of the fatigue crack growth rate 53
- Polovyi A. O., Lisachenko N. G.** Calculation of the stress-strain state of layers of cross-ply laminate based on an experimental stress-strain curves under uniaxial tension 62
- Mylnikov V. V., Dmitriev E. A., Shetulov D. I.** Installation and test procedure for frequency stability under cyclic loading of metals and alloys 73

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., University of Rome, Rome, Italy

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

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

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

MATVIENKO Yury G.,

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

MATYUNIN Vyacheslav M.,

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

MOROZOV Evgeny M.,

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

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

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

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

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

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **E. G. Vinokurov**; Academician of RAS **K. V. Grigorovich**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**, Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Doctor of Chemical Sciences **T. A. Maryutina**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

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

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Academician of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. A. Abdushukurov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Professor, Doctor of Economic Sciences, Candidate of Technical Sciences **E. V. Lutsenko**; Professor, Doctor of Technical Sciences, Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **A. N. Tyrsin**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-5-11>

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ЦИНК-АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© Мария Юрьевна Лепилина^{1*}, Елена Всеволодовна Якубенко¹,
Татьяна Николаевна Ермолаева², Василиса Борисовна Барановская³

¹ ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», Россия, 398040, г. Липецк, пл. Металлургов, д. 2;
*e-mail: lepilina_my@nlmk.com

² Липецкий государственный технический университет, Россия, 398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30;
e-mail: erm1704@gmail.com

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

*Статья поступила 1 декабря 2023 г. Поступила после доработки 16 декабря 2023 г.
Принята к публикации 22 декабря 2023 г.*

Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) цинк-алюминий-магние-вых сплавов, позволяющая определять Mg, Al, Pb, Si, Cu, Mn, Fe и Ni. Установлено влия-ние способа пробоподготовки на линейность градуировочных графиков для определения элементов. Исследованы условия определения основных легирующих (Al, Mg) и примес-ных (Pb, Fe, Cu, Si, Mn, Ni) элементов методом РФА. Предложено использование коррек-ции матричного влияния выбором альфа-коэффициентов по интенсивности рентгеновско-го излучения с последующим автоматическим преобразованием функции в линейный вид. Градуировочные графики для определения Mg в диапазоне 0,00019 – 5,04 %, Al — 0,0002 – 12,4 %, Pb — 0,0012 – 2,07 %, Si — 0,0005 – 0,12 %, Cu — 0,0006 – 5,95 %, Mn — 0,0004 – 0,00524 %, Fe — 0,0009 – 0,41 %, Ni — 0,0009 – 0,27 % получены с применением стандартных образцов и производственных проб сплавов, химический состав которых предварительно установлен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктив-но-связанной плазмой. Правильность разработанной методики подтверждена путем ана-лиза стандартных образцов и сопоставлением результатов анализа с применением теста Стьюдента.

Ключевые слова: цинк-алюминий-магние-вые сплавы; рентгенофлуоресцентный ана-лиз; градуировочный график.

DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF ZINC-ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOYS

© Maria Yu. Lepilina,^{1*} Elena V. Yakubenko,¹
Tatyana N. Ermolaeva,² Vasilisa B. Baranovskaya³

¹ Novolipetsk Metallurgical Plant, 2, pl. Metallurgov, Lipetsk, 398040, Russia; *e-mail: lepilina_my@nlmk.com

² Lipetsk State Technical University, 30, Moskovskaya ul., Lipetsk, 398600, Russia; e-mail: erm1704@gmail.com

³ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia.

Received December 1, 2023. Revised December 16, 2023. Accepted December 22, 2023.

A technique for X-ray fluorescence spectral analysis of zinc-aluminum-magnesium alloys has been developed, which allows the determination of Mg, Al, Pb, Si, Cu, Mn, Fe, Ni content in the alloy. The effect of the sample preparation method on the linearity of calibration graphs is revealed. The conditions for determining the main alloying (Al, Mg) and impurity (Pb, Fe, Cu, Si, Mn, Ni) elements by X-ray fluorescence spectrometry were studied. It is proposed to use the correction of the matrix effect by selecting alpha coefficients for the intensity of X-ray radiation with subsequent automatic conversion of the function into a linear form. Calibration graphs for determination of the elements in the corresponding ranges, i.e., Mg (0.00019 – 5.04%), Al (0.0002 – 12.4%), Pb (0.0012 – 2.07%), Si (0.0005 – 0.12%), Cu (0.0006 – 5.95%), Mn (0.0004 – 0.00524%), Fe (0.0009 – 0.41%), Ni (0.0009 – 0.27%), were obtained using standard reference samples and production samples of the alloys, the chemical composition of which was previously determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The correctness of the

developed methodology was confirmed by analysis of standard samples and comparative analysis of the obtained results using the Student's *t*-test.

Keywords: zinc-aluminum-magnesium alloys; X-ray fluorescence analysis; calibration curve.

Введение

В настоящее время перспективным направлением развития металлургической промышленности является производство цинковых сплавов, нанесение которых на поверхность готовой продукции помогает решить важнейшую задачу защиты стального проката от коррозии. Для нанесения цинковых покрытий обычно используют метод горячего погружения стального проката в расплав. Улучшению антикоррозионных свойств покрытий способствует легирование цинковых сплавов Mg, Al или Cu. При этом цинковый расплав, легированный Mg и Al (ЦАМ), в процессе кристаллизации на поверхности стального листа образует разветвленную эвтектическую структуру, что дополнительно повышает коррозионную стойкость металлургической продукции за счет удлинения пути проникновения кислорода и влаги к поверхности проката [1]. Требования к химическому составу ЦАМ сплавов отражены в нормативно-технической документации [2]. Поэтому определение легирующих элементов в цинковом сплаве является актуальной задачей.

Современная методическая база количественного анализа цинковых сплавов включает целый ряд методик: фотометрических (ФР.1.31.2006.02890), атомно-абсорбционных (ГОСТ 25284.1-8), искровых атомно-эмиссионных (ГОСТ 23328) [3] и атомно-эмиссионных с индуктивно-связанной плазмой (ФР.1.31.2007.04186) или тлеющим разрядом [4], масс-спектрометрических с индуктивно-связанной плазмой [5]. Перечисленные методы обладают рядом преимуществ (высокой чувствительностью и селективностью, широкими диапазонами определяемых содержаний, низкими пределами обнаружения, однако большинство из них требует переведения пробы в раствор, что увеличивает продолжительность анализа.

В настоящее время наиболее перспективным для определения элементов в цинковых сплавах является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Достоинства РФА — экспрессность (время анализа — 1–5 мин), точность (относительная погрешность результатов — 2–10 %), простота реализации за счет автоматизации процесса и отсутствия необходимости перевода пробы в раствор, что позволяет улучшить экологичность проведения измерений по сравнению с другими методами. Современные методики РФА характеризуются относительным стандартным отклонением 0,1–0,5 % и нижними грани-

цами определяемых содержаний от 0,00001 до 0,05 % в зависимости от химического состава анализируемого материала [6, 7]. Кроме того, пределы определения элементов методом РФА могут быть существенно снижены при использовании предварительного концентрирования, в частности, сорбционного на твердых полимерах [8]. Улучшению метрологических характеристик методик анализа монолитных проб сталей и сплавов также способствует коррекция матричных эффектов и наложений спектральных линий [9]. Повысить точность определения компонентов, например, при анализе минерального сырья также возможно при использовании рассеянного излучения в качестве внутреннего стандарта (модифицированный способ стандарта-фона) [10–13].

Еще одним преимуществом РФА является определение компонентов в пробах неизвестного состава. Для решения этой задачи используют расчетный метод фундаментальных параметров, который положительно зарекомендовал себя при анализе твердых проб, содержащих редкие металлы [14]. Однако для метода фундаментальных параметров необходима разработка специального математического алгоритма многопараметрического расчета, обеспечивающего достаточный уровень точности результатов РФА [15, 16].

Несмотря на многочисленные достоинства РФА, в настоящее время отсутствуют аттестованные методики количественного анализа ЦАМ сплавов с полным перечнем нормируемых элементов. В связи с этим целью настоящего исследования является разработка методики определения компонентов цинк-алюминий-магниевых сплавов методом РФА.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны ЦАМ сплавы, состав которых приведен в табл. 1.

Для анализа использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker AXS, Германия). Для определения нормируемых элементов в широком диапазоне концентраций строили градуировочные графики с применением стандартных образцов цинкового типа: ЦАМ9-1,5, ЦАМ10-5, ЦАМ9-1,5Л, ЦАМ10-5Л, ЦАМ9-1,5ч, ЦАМ10-5ч (комплект М28), ЦФ4, ЦА4о (комплект М92), ЦАМ9-1,5 (комплект М160); 41X Z3: IMPURITIES IN ZINC (CAST); комплект VSZ2 (табл. 2) и производ-

ственных проб, состав которых был предварительно установлен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (ZAM-МА-2, ZAM-О).

Подготовку проб для последующего спектрального анализа проводили с применением полуавтоматического фрезерного станка Herzog HPF (фрезы CoroMill) или ручного шлифовального станка Herzog HT350 (электрокорундовая шкурка).

Обсуждение результатов

Прецизионность результатов РФА зависит от совокупности факторов: выбора способа подготовки поверхности, обоснования условий измерения аналитического сигнала (выбора аналитической линии, кристалла-анализатора и коллиматора; силы тока, напряжения рентгеновской трубки, времени накопления аналитического сигнала, ширины окна дискриминации), а также способа построения градуировочных графиков.

При построении градуировочных графиков для определения Mg, Al, Pb, Fe, Mn, Si, Cu в цинковых сплавах подготовку проб осуществляли путем обработки литых образцов как на шлифовальном (Herzog HT350), так и на полуавтоматическом фрезерном станке (Herzog HPF). Фрезеровка позволяет минимизировать риски загрязнения анализируемой поверхности [17], что подтверждается сопоставлением градуировочных зависимостей и их характеристик на примере определения Mg (табл. 3).

Оптимальные параметры измерения сигнала (напряжение и ток трубки), кристалл-анализатор, коллиматор и фильтр выбирали с учетом матричного состава анализируемых проб (табл. 4).

В зависимости от энергии возбуждения элементов были выбраны следующие значения напряжения рентгеновской трубки: для Fe, Pb, Cu, Mn — 60 кВ; Zn — 50 кВ; Al, Mg, Si — 30 кВ. При определении Zn, Al, Mg необходимо варьировать ток трубки, чтобы регулировать интенсивность спектральных линий во избежание насыщения сигнала. Расчет значения тока выполнен автома-

тически программным обеспечением спектрометра (порог интенсивности 1500 кимп/с). Интенсивность линий снижали применением коллиматоров с высоким разрешением (степень разрешения определена углом раскрытия).

Для регистрации рентгеновского излучения определяемых элементов и учета наложения соседних линий применяли кристаллы-анализаторы с различными значениями межплоскостных расстояний и ориентацией плоскости поверхности, которые определяют степень разрешения. При выборе кристалла-анализатора руководствовались условием, что чем меньше межплоскостное расстояние кристалла, тем выше его способность к разрешению пиков. В работе использовали кристаллы XS-55, PET, LiF200. Для определения Al, Zn, Cu использовали коллиматор с углом дифракции 0,23°, для Mg, Pb, Fe, Si, Mn — коллиматор с углом раскрытия 0,46°.

Особое внимание уделяли выбору условий определения Pb, Fe, Cu, Si: чтобы увеличить чувствительность определения этих элементов из-за их низкой концентрации, время накопления аналитического сигнала для минимизации флуктуаций фона и увеличения соотношения сигнал/шум должно быть оптимальным (табл. 4). Экспериментально установлено время накопления сигнала, равное 100 с для Pb и 60 с для Fe, Cu и Si. Выбор ширины окна дискриминации осуществлен в программном обеспечении (после сканирования аналитических сигналов элементов на выбранных линиях) по принципу обеспечения регистрации максимальной интенсивности аналитического сигнала (для низких концентраций предпочтительным является узкое окно дискриминации).

Особенность РФА — высокое матричное влияние, ввиду этого уравнение градуировочного графика, как правило, представлено формулой:

$$C_i = AI^3 + BI^2 + DI + F, \quad (1)$$

где C_i — концентрация определяемого элемента, I — интенсивность рентгеновской линии.

Программное обеспечение “Spectra Plus” [18] позволяет анализировать пробы разнообразного

Таблица 1. Химический состав цинк-алюминий-магниевых сплавов [2]

Table 1. Chemical composition of zinc-aluminum-magnesium alloys [2]

Марка сплава	Массовая доля, %						
	Основных компонентов			Примесей, не более			
	Zn	Al	Mg	Pb	Fe	Cu	Si
ZAM 1	Основа	1,8 – 2,0	1,0 – 1,3	0,005	0,005	0,002	0,005
ZAM 2	Основа	1,4 – 1,6	0,9 – 1,2	0,005	0,005	0,002	0,005
ZAM 3	Основа	1,1 – 1,3	2,9 – 3,1	0,005	0,005	0,002	0,005
ZAM 4	Основа	1,1 – 1,3	1,1 – 1,3	0,005	0,005	0,002	0,005

Таблица 2. Состав стандартных образцов цинковых сплавов и производственных проб, используемых для построения градуировочных графиков**Table 2.** Composition of standard reference materials and production samples of zinc alloys used for plotting calibration curves

CO	Аттестованное значение массовой доли компонента, %							
	Al	Cu	Fe	Si	Mg	Pb	Mn	Ni
Комплект 41X Z3								
41X ZMA0.5	0,50	—	—	—	0,52	—	—	—
41X ZMA1.0	0,99*	—	—	—	1,02*	—	—	—
41X ZMA1.5	1,50	—	—	—	1,52	—	—	—
41X ZMA2.0	1,98	—	—	—	2,02	—	—	—
41X ZMA2.5	2,47	—	—	—	2,50*	—	—	—
41X ZMA3.0	2,98	—	—	—	3,00	—	—	—
41X ZMA4.0	4,02	—	—	—	4,04	—	—	—
41X ZMA5.0	5,13	—	—	—	5,04	—	—	—
Комплект M28								
281	10,5	5,95	—	0,12	0,114	0,088	—	—
282	12,4	4,12	—	0,27	0,057	0,029	—	—
284	7,8	1,66	—	—	0,031	0,056	—	—
285	6,4	0,81	—	0,031	—	0,032	—	—
Комплект M92								
921	3,92	0,069	0,012	—	—	0,018	—	—
922	2,72	0,011	0,0046	—	0,0081	0,014	—	—
923	3,01*	0,025*	—	—	0,024	0,012*	—	—
924	4,7	0,106	0,043	—	0,084	0,014	—	—
925	3,34	0,060	0,0040	—	0,067	0,028	—	—
Комплект M160								
1601	7,95	2,73	0,085	0,17	0,079	0,023	—	—
1602	7,69	1,72	0,016	0,091	0,037	0,020	—	—
1603	10,38	1,39	—	0,099	0,049	0,042	—	—
1604	9,19	1,14	—	0,062	0,027	0,026	—	—
1605	10,89	0,71	0,71	0,0081	—	0,076	—	—
Комплект VSZ2								
VSZ 2-1	0,0112	0,0028	—	—	0,0071	—	—	0,00528
VSZ 2-2	0,00016	0,0006	0,0019	—	—	0,0012	—	—
VSZ 2-3	0,00068	0,0459	—	—	0,00019	0,213	—	—
VSZ 2-4	—	0,00078	0,0053*	—	—	0,0105	—	0,018
VSZ 2-6	0,0297	0,0057	0,0116*	—	—	0,068	0,00069	0,0302*
VSZ 2-7	0,06	0,011	0,0094	0,0043*	0,002	—	—	0,0109
VSZ 2-8	0,126	0,0318	0,0311	—	0,00065	0,281	0,0004	0,0086*
VSZ 2-9	0,414	0,00112	0,000087	0,037*	0,00039	0,0023	—	0,00096
VSZ 2-10	0,0035	—	—	0,00051	—	1,06	—	—
VSZ 2-11	—	—	—	—	—	2,07	—	—
VSZ 2-12	0,772	0,00093	0,00097	0,073	—	0,0092	—	—
VSZ 2-13	1,09	0,322	0,121	0,122	—	0,00039	0,0027*	0,273
41X Z3	0,00158	0,00345*	0,00605	—	0,00034	0,00502*	0,00524	0,00209
ZAM-MA-2	1,12	< 0,0005	< 0,001	—	1,21	0,0025	< 0,1	0,0003
ZAM-O	1,47	< 0,0005	0,0018	—	1,32	0,0027	< 0,1	0,0001

* Массовые доли элементов, которые не участвовали в построении градуировочных графиков.

Таблица 3. Характеристики градуировочных графиков для определения Mg методом РФА при различных способах пробоподготовки**Table 3.** Characteristics of calibration curves for Mg determination by XRF using different methods of sample preparation

Элемент	Способ пробоподготовки	Характеристики градуировочных графиков	
		R^2	Диапазон линейности, % масс.
Mg	Шлифование	0,991	0,00039 – 5,04
	Фрезерование	0,999	

Таблица 4. Условия измерения аналитического сигнала**Table 4.** Conditions for measuring the analytical signal

Элемент	Аналитическая линия	Положение линии, град.	Точка фона 1, град.	Точка фона 2, град.	Кристалл-анализатор	Угол дифракции, 2θ , град.	Напряжение, кВ	Сила тока, мА	Время измерения, с
Al	Al $K\alpha_1$	144,63	—	—	PET	0,23	30	135	60
Mg	Mg $K\alpha_1$	20,34	19,14	21,68	XS-55	0,46	30	135	60
Pb	Pb $L\beta_1$	28,27	—	—	LiF200	0,46	60	67	100
Fe	Fe $K\alpha_1$	57,55	—	—	LiF200	0,46	60	67	60
Cu	Cu $K\alpha_1$	45,04	—	—	LiF200	0,23	60	63	60
Si	Si $K\alpha_1$	109,06	—	—	PET	0,46	30	135	60
Mn	Mn $K\alpha_1$	63,01	61,88	63,96	LiF200	0,46	60	67	60
Ni	Ni $K\alpha_1$	48,70	49,82	—	LiF200	0,46	60	67	60
Zn	Zn $K\alpha_1$	41,81	—	—	LiF200	0,23	50	5	30

химического состава за счет решения уравнений множественной регрессии вида:

$$C_i = m_i I'_i \left(1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} I_j \right), \quad (2)$$

$$I'_i = I_i + \sum_{j=1}^n k_j I_j, \quad (3)$$

где C_i , I'_i , I_i — концентрация, скорректированная интенсивность и измеренная интенсивность аналитической линии элемента i ; m_i — тангенс угла наклона градуировочного графика; I_j — измеренная интенсивность интерферента; α_{ij} , k_j — корректирующие коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов с помощью стандартных образцов, используемых для построения градуировочных графиков.

Таким образом, после анализа стандартных образцов (см. табл. 2) программным обеспечением спектрометра выполнены автоматический расчет корректирующих коэффициентов α_{ij} , k_j и преобразование уравнений (1) – (3) в линейную регрессию вида:

$$I_i = bC_i + a. \quad (4)$$

Установлено и скорректировано матричное влияние Zn, Cu, Sb на определение Al, Mg, Pb, Fe (табл. 5).

Таблица 5. Характеристика коррекций градуировочных графиков**Table 5.** Characteristics of corrections to calibration curves

Определяемый элемент	Смещение интенсивности, полученное методом регрессии, кимп/с	Наложения
Mg	-3,72	Zn
Al	+1,04	Cu
Pb	-6,73	Sb
Fe	-14,88	Cu
Cu	-21,51	—
Si	-0,51	—
Mn	-0,10	—
Ni	-3,076	Cu

Градуировочные графики для определения Mg в диапазоне содержаний 0,00019 – 5,04 %, Al (0,0002 – 12,40 %), Pb (0,0012 – 2,07 %), Si (0,0005 – 0,12 %), Cu (0,0006 – 5,95 %), Mn (0,0004 – 0,00524 %) получены с использованием стандартных образцов (комплекты VSZ2, M28, M92, M160, 41XZMA) и производственных проб, химический состав которых предварительно установлен методом АЭС ИСП. Характеристики градуировочных графиков представлены в табл. 6.

Правильность разработанной методики подтверждена оценкой результатов измерений по

Таблица 6. Характеристики градуировочных графиков**Table 6.** Characteristics of calibration curves

Элемент	Уравнение	C_{\min} , ppm	C_{\max} , ppm	Коэффициент детерминации	Линейный динамический диапазон, % масс.
Mg	$y = 15,7x - 1,4$	18,8	62,6	0,9999	0,00019 – 5,04
Al	$y = 11,1x - 1,2$	11,2	37,3	0,9964	0,0002 – 12,4
Pb	$y = 59,1x + 7,1$	4,0	13,3	0,9998	0,0012 – 2,07
Fe	$y = 471,6x + 14,6$	1,0	3,3	0,9988	0,0007 – 0,41
Cu	$y = 231,6x + 20,8$	2,0	6,7	0,9981	0,0006 – 5,95
Si	$y = 32,2x + 0,5$	2,7	9,0	0,9999	0,0005 – 0,12
Mn	$y = 258,4x + 0,1$	1,5	5,0	0,9999	0,0004 – 0,0052
Ni	$y = 728,6x + 2,9$	0,7	2,3	0,9999	0,0009 – 0,27

Таблица 7. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов ЦАМ ($n = 10$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,26$)**Table 7.** Results of XRF analysis of ZAM certified reference materials ($n = 10$; $P = 0.95$; $t_{\text{table}} = 2.26$)

Элемент	ГСО	Аттестованное содержание, X, % масс.	Найденное содержание $X \pm \Delta$, % масс.	s_r	$t_{\text{эксп}}$
Mg	41XZMA1.0	1,02	$1,06 \pm 0,08$	0,08	1,37
	41XZMA2.5	2,5	$2,55 \pm 0,11$	0,06	2,06
Al	41XZMA1.0	0,99	$1,03 \pm 0,05$	0,07	1,41
	923	3,01	$3,05 \pm 0,2$	0,08	1,40
Pb	41XZ3	0,00502	$0,0043 \pm 0,001$	0,03	2,06
	923	0,012	$0,014 \pm 0,005$	0,06	2,01
Fe	VSZ2-4	0,0053	$0,0049 \pm 0,0008$	0,03	1,74
	VSZ2-6	0,0116	$0,014 \pm 0,006$	0,05	1,80
Cu	41XZ3	0,00345	$0,0030 \pm 0,0004$	0,02	1,93
	923	0,025	$0,027 \pm 0,004$	0,02	2,01
Si	VSZ2-7	0,0043	$0,0036 \pm 0,0008$	0,03	2,10
	VSZ2-9	0,037	$0,039 \pm 0,005$	0,02	1,56
Mn	VSZ2-13	0,0027	$0,0021 \pm 0,0005$	0,03	1,62
Ni	VSZ2-8	0,0086	$0,0080 \pm 0,0008$	0,04	1,70
	VSZ2-6	0,0302	$0,028 \pm 0,004$	0,06	1,80

критерию Стьюдента с применением стандартных образцов (табл. 7).

Заключение

Разработана методика определения Mg (0,00019 – 5,04 %), Al (0,0002 – 12,4 %), Pb (0,0012 – 2,07 %), Si (0,0005 – 0,12 %), Cu (0,0006 – 5,95 %), Mn (0,0004 – 0,00524 %), Fe (0,0009 – 0,41 %), Ni (0,0009 – 0,27 %) в цинк-алюминий-магниевого сплавах методом рентгенофлуоресцентного анализа. Методика апробирована при анализе литых цилиндрических образцов цинковых сплавов, характеризуется правильностью, высокой прецизионностью и экономичностью. Линейность градуировочных графиков подтверждена значениями коэффициентов корреляции (0,991 – 0,999). Пределы обнаружения и определения составляют 1,5 – 19 и 7 – 63 ppm соответст-

венно. Правильность разработанной методики подтверждена оценкой результатов измерений по критерию Стьюдента с применением стандартных образцов цинковых сплавов.

Финансирование

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов М. Л., Кардонина Н. Г., Россина А. С., Юровских Н. И. Защитные покрытия: уч. пособие. — Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. — 200 с.
2. ТУ 24.43.12-018-00194228-2021. Сплавы цинк-алюминий-магниевого. — Челябинск: АО «Челябинской цинковый завод», 2021. — 13 с.

3. **Лившиц А. М., Горский Е. В.** Исследование влияния третьих элементов при анализе цинковых сплавов на эмиссионном спектрометре «ПАПУАС-4» / Контроль. Диагностика. 2014. № 9. С. 39 – 43. DOI: 10.14489/td.2014.09.pp.039-043
4. **Сенина Е. А., Сергеева И. В.** Использование спектрометра тлеющего разряда «GDA-750 HP» для определения примесей в цинке / Вестн. Магнитогорского гос. технич. ун-та им. Г. И. Носова. 2007. № 3. С. 47 – 49.
5. **Пелевина Н. Г., Шелпакова И. Р.** Методы анализа цинка и цинковых электролитов (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 9. С. 3 – 11.
6. **Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 68 с.
7. **Ревенко А. Г., Пашкова Г. В.** Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития / Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 11. С. 980 – 1001. DOI: 10.31857/S0044450223110130
8. **Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б.** Комбинированные методы анализа возвратного металлосодержащего сырья (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 4. С. 5 – 12.
9. **Лосев Н. Ф., Афонин В. П., Комяк Н. И. и др.** Рентгенофлуоресцентный анализ. — Новосибирск: Наука, 1991. — 173 с.
10. **Бахтиаров А. В., Савельев С. К.** Методика модифицированного способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 24 – 30. DOI: 10.31857/S004445022001003X
11. **Бахтиаров А. В.** Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 3 – 11.
12. **Ильин Н. П.** Количественный рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 9. С. 8 – 17. DOI: 10.7868/S0044450218070022
13. **Гармай А. В., Осолок К. В.** Развитие способа уравнений связи для рентгенофлуоресцентного анализа многокомпонентных объектов при наличии неопределяемых элементов / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 7. С. 487 – 497. DOI: 10.7868/S0044450218070022
14. **Межевая Л. Ю., Филиппов М. Н., Лямина О. И. и др.** Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ технического тантала и ниобия: от сырья до продукта / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 6. С. 5 – 12. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12
15. **Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., et al.** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 899 p.
16. **Mantler M., Kawahara N.** How accurate are modern fundamental parameter methods? / The Rigaku Journal. 2004. Vol. 21. N 2. P 17 – 25.
17. **Карпов Ю. А., Савостин А. П.** Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: Лаборатория знаний, 2020. — 246 с.
18. SPECTRA^{plus}. Программное обеспечение для рентгеновских спектрометров. Версия 2.2.3.1. — Карлсруэ: Bruker AXS GmbH, 2010.
2. TU 24.43.12-018-00194228-2021. Zinc-aluminum-magnesium alloys. — Chelyabinsk: Chelyabinsk Zinc Plant, 2021. — 13 p. [in Russian].
3. **Livshits A. M., Gorski E. V.** A study of matrix effects in zinc alloys using optical emission spectrometer PAPUAS-4 / Kontrol'. Diagnostika. 2014. N 9. P 39 – 43 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.2014.09.pp.039-043
4. **Senina E. A., Sergeeva I. V.** The use of a glow discharge spectrometer GDA-750 HP for the determination of impurities in zinc / Vestn. Magnitogorsk. Gos. Tekhn. Univ. im. G. I. Nosova. 2007. N 3. P 47 – 49 [in Russian].
5. **Pelevina N. G., Shelpakova I. R.** Methods of zinc and zinc electrolytes analysis (review) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2006. Vol. 72. N 9. P 3 – 11 [in Russian].
6. **Losev N. F., Smagunova A. N.** Basics of X-Ray fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 68 p. [in Russian].
7. **Revenko A. G., Pashkova G. V.** X-ray fluorescence Spectrometry: Current Status and Prospects of Development / J. Anal. Chem. 2023. Vol. 78. N 11. P. 1452 – 1468. DOI: 10.1134/S1061934823110072
8. **Doronina M. S., Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B.** Combined Methods for Analysis of Recoverable Metal-Containing Raw Materials (a review) / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2016. Vol. 82. N 4. P 5 – 12 [in Russian].
9. **Losev N. F., Afonin V. P., Komyak N. I., et al.** X-Ray fluorescence analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1991. — 173 p. [in Russian].
10. **Bakhtiarov A. V., Savel'ev S. K.** Procedure of a Modified Standard-background Method in the X-Ray Fluorescence Analysis of Complex Multicomponent Samples / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 1. P. 18 – 23. DOI: 10.1134/S1061934820010037
11. **Bakhtiarov A. V.** X-Ray fluorescent analysis using scattered radiation / Inorg. Mater. 2010. Vol. 46. N 15. P. 1618 – 1626. DOI: 10.1134/S0020168510150045
12. **Il'in N. P.** Quantitative X-ray fluorescence analysis based on the relative intensities of component spectral lines / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2007. Vol. 73. N 9. P. 8 – 17 [in Russian].
13. **Garmay A. V., Oskolok K. V.** Development of the Method of Calibration Equations for the X-Ray Fluorescence Analysis of Multicomponent Samples in the Presence of Undetectable Elements / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 7. P. 631 – 640. DOI: 10.1134/S1061934818070055
14. **Mezhevaya L. Yu., Filippov M. N., Lyamina O. I., et al.** Express X-Ray fluorescent analysis of technical-grade tantalum and niobium: from raw materials to products / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 6. P. 5 – 12 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12
15. **Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., et al.** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 899 p.
16. **Mantler M., Kawahara N.** How accurate are modern fundamental parameter methods? / The Rigaku Journal. 2004. Vol. 21. N 2. P 17 – 25.
17. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Sampling and sample preparation methods. — Moscow: Laboratoriya Znaniyi, 2020. — 246 p. [in Russian].
18. SPECTRA^{plus}. Software Package for X-ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. — Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2010 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-12-18>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© **Ринат Рашидович Измайлов***, **Владимир Анисимович Дроздов**,
Роман Михайлович Мироненко, **Александр Валентинович Лавренов**

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Омский филиал), Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; *e-mail: r.r.izmaylov@ihcp.ru

*Статья поступила 27 октября 2023 г. Поступила после доработки 16 ноября 2023 г.
Принята к публикации 22 декабря 2023 г.*

Разработана методика определения палладия в катализаторах, приготовленных на разных углеродных носителях из технического углерода и сибунита, методом АЭС-ИСП после разложения пробы смесью хлорной и азотной кислот. Исследована серия образцов палладий-углеродных нанесенных катализаторов, синтезированных на разных типах углеродных носителей: определены структурные (показатель адсорбции в дибутилфталате) и текстурные (удельная площадь поверхности, удельный объем пор) характеристики. Установлено, что тип углеродного носителя не влияет на правильность и воспроизводимость результатов анализа палладиевых катализаторов. Для определения палладия можно использовать его аналитические линии 340,458 и 360,955 нм без снижения качества измерений. Правильность результатов определения палладия подтверждена методом «введено – найдено». Выбранные условия пробоподготовки позволяют с высокой точностью проводить количественный анализ металлических систем на основе углеродного носителя: относительная погрешность определения палладия не превышает 4 %, относительное стандартное отклонение — не более 0,04. Результаты работы могут быть использованы для анализа катализаторов близкого химического состава методом АЭС-ИСП.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; кислоты; палладиевые катализаторы; сибунит; пробоподготовка.

DETERMINATION OF PALLADIUM CONTENT IN CATALYSTS BASED ON DIFFERENT CARBON SUPPORTS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA — ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© **Rinat R. Izmailov***, **Vladimir A. Drozdov**,
Roman M. Mironenko, **Alexander V. Lavrenov**

Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, 54, ul. Neftezavodskaya, Omsk, 644040, Russia; *e-mail: r.r.izmaylov@ihcp.ru

Received October 27, 2023. Revised November 16, 2023. Accepted December 22, 2023.

Catalytic processes and technologies are the structure-forming elements of modern chemical, petrochemical and pharmaceutical industries. Prospects of their development are strongly determined by continuous improvement of the existing catalysts and developing the advanced and more efficient ones. Among the available catalysts, an important place belongs to palladium catalysts with carbon supports. Palladium as an active component exhibits unique catalytic properties in various transformations of organic substances: hydrogenation, dehydrogenation, isomerization, dehydrocyclization, carbonylation, oxidation, etc. To control the content of the active component of a catalyst, precise and rapid physicochemical methods are used. ICP-AES shows a good performance in the analytical practice due to the rapidity, sensitivity, high accuracy and selectivity in determining various elements. The aim of the study was to develop a scientifically grounded methodological approach to estimate the palladium content in the catalysts synthesized on different carbon supports made of carbon black and Sibunit, which combines only the acidic decomposition of a sample and analysis by ICP-AES. A series of palladium catalysts synthesized on the carbon supports with different structural and textural characteristics was studied. An urgent goal is to control the content of the active component in the composition of catalysts. This characteristic affects the phase and electronic state of the metal, the structural and textural characteristics and thus determines the activity and selectivity of catalysts during operation. Therefore, quantitative chemical analysis is one of the main methods used to control the quality of catalysts. A method for quantitative determination of palladium concentration, which combines acidic decomposition of a sample and ICP-AES has been

developed. The carbon support type was shown to exert no effect on the accuracy and reproducibility of data obtained by the analysis of supported palladium catalysts. The content of palladium in such catalysts can be measured using analytical lines 340.458 and 360.955 nm without lowering the measurement accuracy. The selected conditions of sample preparation make it possible to carry out a quantitative analysis of metal systems based on the carbon support with high accuracy. The relative error in determining the elements did not exceed 4%, the relative standard deviation was no more than 0.04. The results of this work can be used to analyze catalysts of similar chemical composition by ICP-AES.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; acid; palladium catalysts; sibunit; sample preparation.

Введение

Каталитические процессы и технологии являются структурообразующими элементами современных химических, нефтехимических и фармацевтических производств. Перспективы их развития в решающей степени определяются непрерывным совершенствованием используемых катализаторов и разработкой новых более эффективных. Среди существующих катализаторов важное место занимают палладиевые катализаторы на углеродных носителях [1 – 12].

Палладий как активный компонент обладает уникальными каталитическими свойствами в различных реакциях превращения органических веществ — гидрирования, дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации, карбонилирования, окисления и др., а разнообразные углеродные носители, за счет таких специфических физико-химических свойств, как химическая инертность, функционализация поверхности, широкий диапазон удельной поверхности и пористости, позволяют создавать широкий круг катализаторов палладий – углерод (Pd/C), особенно для органического синтеза [13].

В настоящее время для приготовления каталитических систем Pd/C используют целый ряд углеродных материалов: активированные угли, технический углерод, углеродные нанотрубки, углерод-углеродный композит сибунит и т.д. [14].

Так, в работах [1, 13, 14] продемонстрирована возможность применения палладиевых катализаторов на основе технического углерода (Pd/TУ) для селективного жидкофазного гидрирования разных органических веществ, в том числе растительных жиров. В работах [15 – 19] изучены реакции гидрирования органических соединений различных классов с использованием палладиевых катализаторов на мезопористом углероде (Pd/сибунит).

Содержание нанесенного металла является одной из важных, а в некоторых случаях — ключевой характеристикой каталитических материалов на основе различных модификаций и форм углерода. Данный параметр может оказывать влияние на фазовое и электронное состояние активного компонента, структурные и текстурные характеристики углеродного носителя, а следова-

тельно, определять активность и селективность катализатора.

Для контроля содержания активного компонента в составе катализаторов используют высокоточные и экспрессные физико-химические методы исследования. Так, в работах [20 – 22] для определения палладия и никеля, нанесенных на углеродный носитель, использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с атомизацией в пламени. В работе [23] содержание золота в составе катализатора Au/C определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Авторами работ [24 – 26] показана возможность использования методов термогравиметрии и рентгенофлуоресцентного анализа для контроля высоких содержаний платины и меди (более 15 % масс.) в составе электрокатализаторов Pt/C и Pt-Cu/C.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) хорошо зарекомендовал себя в аналитической практике благодаря экспрессности, чувствительности, высокой точности и селективности определения широкого круга элементов. Между тем данный метод не находит широкого применения в анализе катализаторов на углеродных носителях, что связано с необходимостью переведения пробы в раствор. Пробоподготовка является первой и зачастую самой важной стадией химического анализа с использованием метода АЭС-ИСП [27].

Как правило, металлы, входящие в состав углеродных катализаторов в качестве активного компонента, переводят в растворимую форму методом озоления с последующим растворением сухого остатка в разбавленной хлороводородной кислоте: пробу сжигают в муфельной печи при контролируемой температуре, достаточной для разложения углеродного материала. Следует отметить, что данный метод не является универсальным, так как температура сжигания твердого образца зависит от природы углеродного носителя и активного компонента катализатора. С одной стороны, сжигание пробы следует проводить по возможности при более низкой температуре во избежание потерь летучих соединений металлов, а с другой — температура должна быть достаточ-

ной для разрушения большинства углеродных материалов. Так, например, в случае палладиевых углеродных катализаторов метод озоления с последующим растворением сухого остатка в разбавленной хлороводородной кислоте не дает удовлетворительных, поскольку при высоких температурах образующийся оксид палладия (II) вновь частично восстанавливается с образованием металлического палладия, который не растворяется в данных условиях. В связи с этим дальнейшее разложение сухого остатка рекомендуют проводить уже царской водкой [20].

Одним из эффективных вариантов вскрытия металлсодержащих катализаторов на углеродных носителях без термического воздействия является использование смеси хлорной и азотной кислот, взятых в определенном (варьируемом) соотношении [7, 27]. Данный способ применим для вскрытия материалов различного металлоорганического состава и позволяет в одну стадию перевести пробу в раствор для последующего анализа соответствующим методом.

Цель настоящего исследования — разработать способ определения палладия в составе катализаторов, приготовленных на разных углеродных носителях из технического углерода и сибунита, сочетающий только кислотное разложение пробы и анализ методом АЭС-ИСП.

Экспериментальная часть

Оборудование. В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES (Agilent Technologies, Австралия) с аксиальным расположением горелки. Оптическая система прибора включает эшелле-полихроматор со скрещенной дисперсией с призмой и дифракционной решеткой 94,74 штр/мм, детектором служит прямоугольная CCD-матрица. ВЧ-питание осуществляется от встроенного генератора с регулируемой мощностью от 500 до 1700 Вт, работающего на частоте 40 МГц. Диапазон регистрации спектра — 177–785 нм. Для взвешивания использовали весы XE-100A (Denver Instrument, США), дискретность измерения массы составляла 0,0001 г. Удельную поверхность и пористость образцов определяли с использованием объемной вакуумной статической установки ASAP-2020 (Micromeritics, США).

Реагенты. Для растворения проб использовали концентрированные кислоты квалификации осч — азотную, хлорную и хлороводородную. Для приготовления стандартного раствора палладия с концентрацией 1 мг/мл навеску металлического палладия массой 0,1000 г растворяли в царской водке (3,0 мл конц. HCl + 1,0 мл конц. HNO₃). Далее раствор упаривали до влажных солей, добавляли 5,0 мл концентрированной HCl и

нагревали до двукратного уменьшения объема. Затем добавляли 25,0 мл бидистиллированной воды и нагревали еще в течение 3–5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу объемом 100,0 мл и доводили объем раствора до метки бидистиллированной водой. Рабочие растворы палладия готовили разбавлением стандартного раствора 5 %-ной HCl.

Объекты анализа. Палладий определяли в пробах катализаторов, приготовленных на основе технического углерода марок П145, П278-Э (печной способ получения) и Т900 (термический способ получения), а также сибунита [17].

Условия анализа. Содержание палладия в растворах (в ppm) находили методом двух стандартов (ограничивающих растворов) с применением расчетного модуля программы ICP Expert II. Аналитический сигнал палладия измеряли при следующих условиях: мощность плазмы — 1,20 кВт, давление распылителя — 200 кПа, плазмообразующий поток аргона — 15,0 л/мин, аксиальный поток аргона — 2,25 л/мин, длины волн аналитических линий — 340,458 и 360,955 нм.

Методика разложения катализаторов. Навеску порошкообразной пробы палладиевого катализатора массой 50–100 мг помещали в стеклянный стакан, добавляли 5,0 мл 70 %-ной хлорной кислоты и 10,0 мл HNO₃ (разбавленной в объемном отношении 1:3), накрывали стакан часовым стеклом и нагревали на электрической плитке при температуре 350–400 °С в течение 4–5 ч до полного растворения образца. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу объемом 50,0 мл, добавляли 2,0 мл разбавленной HCl (1:1 по объему) и доводили объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Методика измерения текстурных характеристик. Удельную поверхность и пористость образцов определяли путем анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при 77,2 К. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений давления паров азота $P/P_0 = 0,03–0,2$. При расчете $S_{\text{БЭТ}}$ принимали, что значение молекулярной площади азота в заполненном монослое составляет 0,162 нм². Значения адсорбционного (суммарного) объема пор ($V_{\text{адс}}$) определяли по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0,990$. Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) рассчитывали путем сравнительного анализа (t -метод). Тренировку образцов проводили при 300 °С в течение 10 ч.

Обсуждение результатов

Палладиевые катализаторы на основе технического углерода. Применяемые в качестве но-

сителей палладиевых катализаторов марки технического углерода П145, П278-Э, Т900 существенно различаются по структурности (показатель абсорбции дибутилфталата по ASTM D-2414), текстурным характеристикам (удельная площадь поверхности, удельный объем пор) и диапазону размеров (диаметр) первичных глобулярных частиц (табл. 1). Отметим, что эти марки технического углерода часто используют в исследовательских работах для приготовления катализаторов гидрирования и их испытаний в лабораторных условиях.

Нанесенные палладиевые катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости: углеродные носители пропитывали водным раствором H_2PdCl_4 с заданной концентрацией Pd с последующей сушкой сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем в атмосфере аргона при температуре 150 °С в течение 0,5 ч. Для исследования были приготовлены образцы, содержащие 2 и 5 % масс. палладия. Результаты количественного анализа полученных образцов представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что результаты определения палладия, полученные по двум аналитическим линиям, сопоставимы для всех изученных образцов. В результате сравнения выборок по критерию Фишера достоверных различий в сходимости не выявлено. Дополнительно проведено сравнение средних значений по критерию Стьюдента: различие средних значений вы-

борок статистически незначимо. Следовательно, для определения палладия в пропиточных палладий-углеродных катализаторах методом АЭС-ИСП можно использовать как длину волны 340,458 нм, так и 360,955 нм.

Найденная массовая доля палладия соответствует номинальному значению в анализируемых образцах 1 – 4. Для образцов 5 и 6 найденное содержание палладия превышает ожидаемое, что можно объяснить особенностями микростроения углеродного носителя из П145, влияющими на пропитку прекурсором H_2PdCl_4 . Данный образец по сравнению с остальными обладает наименьшим средним размером первичных частиц и наибольшим удельным объемом пор, в том числе объемом микропор (размер менее 2 нм по IUPAC), среднеразвитой удельной поверхностью и структурированностью (см. табл. 1). Можно предположить, что при пропитке исследуемых углеродных носителей H_2PdCl_4 в процессе участвуют и микропоры, хотя их содержание невелико. Несмотря на это, за счет существенно более высокого адсорбционного потенциала по сравнению с мезопорами (размер 2 – 50 нм) их роль при пропитке в закреплении палладиевых прекурсоров по сорбционному пути значительна, особенно для углеродного образца П145 даже по сравнению с П278-Э и, тем более, с Т900 (см. табл. 1). Поэтому результат определения палладия оказывается завышенным (см. табл. 2).

Таблица 1. Характеристики углеродных носителей

Table 1. Characteristics of carbon supports

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$V_{микропор}$, см ³ /г	$D_{частиц}$, нм	Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г
П278-Э*	407 ± 12	0,769 ± 0,024	0,038 ± 0,002	20 – 40	170 ± 10
П145	115 ± 3	0,831 ± 0,046	0,046 ± 0,002	10 – 30	112 ± 8
Т900	10,0 ± 0,5	0,040 ± 0,002	0,004 ± 0,001	200 – 300	45 ± 5

* Э — электропроводный углерод.

Таблица 2. Результаты определения палладия в исследуемых образцах катализаторов методом АЭС-ИСП по двум аналитическим линиям ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 2. Results of palladium determination in the studied catalyst samples by ICP-AES using two wavelengths ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	Наименование образца	Номинальное содержание Pd, % масс.	$\lambda_1 = 340,458$ нм		$\lambda_2 = 360,955$ нм	
			Найденное содержание Pd, % масс	S_r , %	Найденное содержание Pd, % масс	S_r , %
1	Pd/П278-Э	2,0	2,10 ± 0,04	1	2,10 ± 0,05	1
2	Pd/П278-Э	5,0	4,86 ± 0,22	2	4,89 ± 0,25	2
3	Pd/Т900	2,0	1,99 ± 0,34	7	2,00 ± 0,34	7
4	Pd/Т900	5,0	5,03 ± 0,11	1	5,04 ± 0,06	1
5	Pd/П145	2,0	3,14 ± 0,09	1	3,20 ± 0,15	2
6	Pd/П145	5,0	6,27 ± 0,64	4	6,30 ± 0,71	5

Правильность определения палладия ($\lambda_1 = 340,458$ нм) в исследуемых образцах проверяли методом «введено – найдено» (табл. 3).

Результаты анализа проб с добавкой хорошо воспроизводимы, S_r не превышает 0,04, относительная погрешность определения — не более 4 %. Тип технического углерода не влияет на результат определения палладия в катализаторе.

Палладиевые катализаторы на основе сибунита. Катализаторы Pd/сибунит с содержанием палладия 0,5 и 1 % масс. готовили пропиткой носителя водным раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ по влагоемкости. Углерод-углеродный носитель сибунит (фракция 0,07 – 0,09 мм, удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}} = 340 \pm 7$ м²/г) предварительно обрабатывали 5 %-ным раствором HNO_3 . Полученные образцы сушили при 120 °С в течение 2 ч и восстанавливали в потоке водорода в течение 3 ч при температуре 500 °С. Результаты определения Pd представлены в табл. 4 [28].

Из представленных результатов видно, что найденное содержание палладия соответствует номинальному значению, относительное стандартное отклонение не превышает 0,02.

Таким образом, использование кислотного разложения в смеси азотной и хлорной кислот позволяет с высокой точностью определять палладий методом АЭС-ИСП в катализаторах на основе сибунита.

Заключение

Разработана новая методика определения палладия методом АЭС-ИСП в каталитических двухкомпонентных системах Pd/C (C — техниче-

ский углерод различных марок, углерод-углеродный композит сибунит) после разложения образцов смесью хлорной и азотной кислот. Установлено, что тип углеродного носителя, а именно, его структурные и текстурные характеристики, не влияют на результат определения палладия в катализаторе. Содержание палладия в составе нанесенных углеродных катализаторов может быть определено с использованием аналитических линий 340,458 и 360,955 нм. Результаты данной работы могут быть полезны специалистам, занимающимся синтезом и исследованием металлоуглеродных катализаторов для различных химико-технологических процессов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Исследование проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Авторы выражают благодарность Т. И. Гуляевой и Г. Г. Савельевой за помощь в получении данных об удельной поверхности и пористой структуре образцов, А. В. Бабенко — за приготовление модельных систем и определение в них палладия.

Таблица 3. Результаты определения палладия (%) в катализаторах методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. The results of palladium determination (%) in catalysts using the recovery test ($n = 3$; $P = 0.95$)

Образец	W_{Pd} , % масс.		S_r , %	$\Delta_{\text{отн}}$, %
	Введено	Найдено		
П278-Э (2 % Pd)	2,50	2,55 ± 0,07	1	+2,0
П278-Э (5 % Pd)	5,82	5,78 ± 0,05	0,4	-0,7
Т900 (2 % Pd)	2,51	2,55 ± 0,22	4	+1,6
Т900 (5 % Pd)	6,09	5,89 ± 0,30	2	-3,3
П145 (2 % Pd)	3,81	3,75 ± 0,30	2	-1,6
П145 (5 % Pd)	7,37	7,29 ± 0,30	2	-1,1

Таблица 4. Результаты определения палладия в катализаторах Pd/сибунит методом АЭС-ИСП ($\lambda_2 = 360,955$ нм; $n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Results of the palladium determination in Pd/Sibunit catalysts by ICP-AES ($\lambda_2 = 360.955$ nm; $n = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	Номинальное содержание Pd, % масс.	Найденное содержание Pd, % масс.	S_r , %
1	0,5	0,49 ± 0,02	1
2	1,0	1,02 ± 0,04	2

ЛИТЕРАТУРА

- Mironenko R. M., Belskaya O. V., Likhoholov V. A. Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions / *Catal. Today*. 2020. Vol. 357. P. 152 – 165. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.023
- Семиколонов В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» / *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 2. С. 320 – 331. DOI: 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938
- Плаксин Г. В., Бакланова О. Н., Лавренев А. В., Лихолобов В. А. Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств / *Химия твердого топлива*. 2014. № 6. С. 26 – 32. DOI: 10.7868/S0023117714060036
- Bonarowska M., Pielaszek J., Semikolenov V. A., Karpiński Z. Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) / *J. Catal.* 2002. Vol. 209. N 2. P. 528 – 538. DOI: 10.1006/jcat.2002.3650
- Голубина Е. В., Локтева Е. С., Лазарева Т. С. и др. Гидродеchlorирование тетраxлорметана в паровой фазе в присутствии катализаторов Pd-Fe/Сибунит / *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45. № 2. С. 199 – 204.
- Simakova I. L., Demidova Y. S., Gläsel J., et al. Controlled synthesis of PVP-based carbon-supported Ru nanoparticles: synthesis approaches, characterization, capping agent removal and catalytic behavior / *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. N 24. P. 8490 – 8504. DOI: 10.1039/c6cy02086k
- Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Лихолобов В. А. Синтез катализаторов Pd/C: подходы к регулированию структуры активных центров для достижения высокой селективности в реакциях гидрирования органических соединений / *Росс. хим. журн.* 2018. Т. 62. № 1 – 2. С. 141 – 159. DOI: 10.6060/rcj.2018621-2.12
- Смирнова Н. С., Шляпин Д. А., Леонтьева Н. Н. и др. Сравнительное исследование методами EXAFS и ПЭМВР катализаторов Pd/Сибунит и Pd-Ga/Сибунит жидкофазного гидрирования ацетилена / *Изв. РАН. Серия физическая*. 2015. Т. 79. № 9. С. 1335 – 1339. DOI: 10.7868/S0367676515010305
- Glyzdova D. V., Khramov E. V., Smirnova N. S., et al. Study on the Active Phase Formation of Pd-Zn/Sibunit Catalysts During the Thermal Treatment in Hydrogen / *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 483. P. 730 – 741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.215
- Zhou H., Yang X., Li L., et al. PdZn Intermetallic Nanostructure with Pd-Zn-Pd Ensembles for Highly Active and Chemoselective Semi-Hydrogenation of Acetylene / *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6. N 2. P. 1054 – 1061. DOI: 10.1021/acscatal.5b01933
- Pan J. M., Wei X. J. Determination of Ruthenium in Waste Ruthenium Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Sample Digestion by High Temperature Fusion / *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1033 – 1034. P. 603 – 606. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1033-1034.603
- Huang C., Zhang H., Zhao Y., et al. Diatomite-supported Pd-M (M = Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters / *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 386. N 1. P. 60 – 65. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.032
- Yakukhnov S. A., Pentsak E. O., Galkin K. I., et al. Rapid “Mix-and-Stir” Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use / *ChemCatChem*. 2018. Vol. 10. N 8. P. 1869 – 1873. DOI: 10.1002/cctc.201700738
- Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Shitova N. B., et al. EXAFS study of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene / *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 403. P. 10 – 14. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.03.014
- Мироненко Р. М., Лихолобов В. А., Бельская О. Б. Наноглобулярный углерод и палладиевые катализаторы на его основе для процессов жидкофазного гидрирования органических соединений / *Успехи химии*. 2022. Т. 91. № 1. RCR5017. DOI: 10.1070/RCR5017
- Romanenko A. V., Voropaev I. N., Abdullina R. M., Chumachenko V. A. Development of palladium catalysts on carbon supports from the Sibunit family for vegetable oil hydrogenation processes / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 356 – 363. DOI: 10.3103/S0361521914060044
- Simonov P. A., Romanenko A. V., Likhoholov V. A. Hydrogenation of ethylp-nitrobenzoate on Pd/Sibunit catalysts / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 364 – 370. DOI: 10.3103/S0361521914060068
- Smirnova N., Shlyapin D., Surovikin Y., et al. The influence of a carbon support on the catalytic properties of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation / *Solid Fuel Chem.* 2015. Vol. 49. N 1. P. 14 – 19. DOI: 10.3103/S0361521915010103
- Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M. A sulfur-tolerant phosphorus doped Pd/C catalyst for hydrogenation of 4-nitrothioanisole / *Mol. Catal.* 2015. Vol. 500. P. 111332. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111332
- Paschos O., Simonov A. N., Bobrovskaya A. N., et al. Bismuth modified Pd/C as catalysts for hydrogen related reactions / *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. N 11. P. 1490 – 1492. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.08.014
- Клоков С. В., Локтева Е. С., Голубина Е. В. и др. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродеchlorировании хлорбензола / *Журн. физич. химии*. 2019. Т. 93. № 10. С. 1584 – 1600. DOI: 10.1134/S0044453719100121
- Каленчук А. Н., Леонов А. В., Богдан В. И., Кустов Л. М. Дегидрирование бициклоксила на катализаторах Ni/окисленный Сибунит / *Журн. физич. химии*. 2019. Т. 93. № 4. С. 529 – 535. DOI: 10.1134/S0044453719040150
- Pittayaporn N., Therdthianwong A., Therdthianwong S. Au/C catalysts promoted with Ni for glycerol electrooxidation in alkaline media / *J. Appl. Electrochem.* 2018. Vol. 48. P. 251 – 262. DOI: 10.1007/s10800-018-1155-9
- Alekseenko A. A., Ashihina E. A., Shpanko S. P., et al. Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electroacatalysts / *Appl. Catal., B.* 2018. Vol. 226. P. 608 – 615. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.01.013
- Pavlets A. S., Alekseenko A. A., Tabachkova N. Y., et al. A novel strategy for the synthesis of Pt-Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. N 7. P. 5355 – 5368. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.09415
- Alekseenko A. A., Moguchikh E. A., Safronenko O. I., Guterma V. E. Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts / *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. N 51. P. 22885 – 22895. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.139
- Бабенко А. В., Измайлов Р. Р., Леонтьева Н. Н. Оптимизация пробоподготовки моно- и биметаллических катализаторов на основе углеродного носителя «Сибунит» для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 7. С. 23 – 28. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-23-28
- Глыздова Д. В., Афонасенко Т. Н., Темерев В. Л., Шляпин Д. А. Гидрирование ацетилена на Pd-Zn/Сибунит-катализаторе: влияние растворителя и монооксида углерода / *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 3. С. 388 – 396. DOI: 10.31857/S0028242121030102

REFERENCES

- Mironenko R. M., Belskaya O. V., Likhoholov V. A. Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions / *Catal. Today*. 2020. Vol. 357. P. 152 – 165. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.023

- Semikolenov V. A.** Modern approaches to the preparation of "palladium on charcoal" catalysts / *Russ. Chem. Rev.* 1992. Vol. 61. N 2. P. 168 – 174
DOI: 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938
- Plaksin G. V., Baklanova O. N., Lavrenov A. V., Likhobov V. A.** Carbon materials from the Sibunit family and methods for controlling their properties / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 349 – 355. DOI: 10.3103/S0361521914060032
- Bonarowska M., Pielaszek J., Semikolenov V. A., Karpiński Z.** Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) / *J. Catal.* 2002. Vol. 209. N 2. P. 528 – 538. DOI: 10.1006/jcat.2002.3650
- Golubina E. V., Lokteva E. S., Lazareva T. S., et al.** Hydrodechlorination of Tetrachloromethane in the Vapor Phase in the Presence of Pd-Fe/Sibunit Catalysts / *Kinet. Catal.* 2004. Vol. 45. N 2. P. 183 – 188.
DOI: 10.1023/B:KICA.0000023789.28190.1b
- Simakova I. L., Demidova Y. S., Gläsel J., et al.** Controlled synthesis of PVP-based carbon-supported Ru nanoparticles: synthesis approaches, characterization, capping agent removal and catalytic behavior / *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. N 24. P. 8490 – 8504. DOI: 10.1039/c6cy02086k
- Mironenko R. M., Belskaya O. B., Likhobov V. A.** Synthesis of Pd/C Catalysts: Approaches to Regulating the Structure of Active Sites toward Achieving High Selectivity in Hydrogenation of Organic Compounds / *Russ. J. General Chem.* 2020. Vol. 90. N 3. P. 532 – 549.
DOI: 10.1134/S1070363220030299
- Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Leont'eva N. N., et al.** Comparative EXAFS and TEM study of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation / *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. Vol. 79. N 9. P. 1186 – 1190. DOI: 10.3103/S106287381501030x
- Glyzdova D. V., Khramov E. V., Smirnova N. S., et al.** Study on the Active Phase Formation of Pd-Zn/Sibunit Catalysts During the Thermal Treatment in Hydrogen / *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 483. P. 730 – 741.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.215
- Zhou H., Yang X., Li L., et al.** PdZn Intermetallic Nanostructure with Pd-Zn-Pd Ensembles for Highly Active and Chemoselective Semi-Hydrogenation of Acetylene / *ACS Catalysis.* 2016. Vol. 6. N 2. P. 1054 – 1061.
DOI: 10.1021/acscatal.5b01933
- Pan J. M., Wei X. J.** Determination of Ruthenium in Waste Ruthenium Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Sample Digestion by High Temperature Fusion / *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1033 – 1034. P. 603 – 606.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1033-1034.603
- Huang C., Zhang H., Zhao Y., et al.** Diatomite-supported Pd-M (M = Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters / *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 386. N 1. P. 60 – 65.
DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.032
- Yakukhnov S. A., Pentsak E. O., Galkin K. I., et al.** Rapid "Mix-and-Stir" Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use / *ChemCatChem.* 2018. Vol. 10. N 8. P. 1869 – 1873. DOI: 10.1002/cctc.201700738
- Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Shitova N. B., et al.** EXAFS study of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene / *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 403. P. 10 – 14.
DOI: 10.1016/j.molcata.2015.03.014
- Mironenko R. M., Likhobov V. A., Belskaya O. B.** Nanoglobular carbon and palladium-nanoglobular carbon catalysts for liquid-phase hydrogenation of organic compounds / *Russ. Chem. Rev.* 2022. Vol. 91. N 1. RCR5017.
DOI: 10.1070/RCR5017
- Romanenko A. V., Voropaev I. N., Abdullina R. M., Chumachenko V. A.** Development of palladium catalysts on carbon supports from the Sibunit family for vegetable oil hydrogenation processes / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 356 – 363. DOI: 10.3103/S0361521914060044
- Simonov P. A., Romanenko A. V., Likhobov V. A.** Hydrogenation of ethylp-nitrobenzoate on Pd/Sibunit catalysts / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 364 – 370.
DOI: 10.3103/S0361521914060068
- Smirnova N., Shlyapin D., Surovkin Y., et al.** The influence of a carbon support on the catalytic properties of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation / *Solid Fuel Chem.* 2015. Vol. 49. N 1. P. 14 – 19. DOI: 10.3103/S0361521915010103
- Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M.** A sulfur-tolerant phosphorus doped Pd/C catalyst for hydrogenation of 4-nitrothioanisole / *Mol. Catal.* 2015. Vol. 500. P. 111332. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111332
- Paschos O., Simonov A. N., Bobrovskaya A. N., et al.** Bismuth modified Pd/C as catalysts for hydrogen related reactions / *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. N 11. P. 1490 – 1492. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.08.014
- Klovov S. V., Lokteva E. S., Golubina E. V., et al.** Carbon-Supported Palladium-Cobalt Catalysts in Chlorobenzene Hydrodechlorination / *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 93. N 10. P. 1986 – 2002.
DOI: 10.1134/S0036024419100121
- Kalenchuk A. N., Leonov A. V., Bogdan V. I., Kustov L. M.** Dehydrogenation of Bicyclohexyl over Ni/Oxidized Sibunit Catalyst / *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. Vol. 93. N 4. P. 652 – 657. DOI: 10.1134/S0036024419040150
- Pittayaporn N., Therdthianwong A., Therdthianwong S.** Au/C catalysts promoted with Ni for glycerol electrooxidation in alkaline media / *J. Appl. Electrochem.* 2018. Vol. 48. P. 251 – 262. DOI: 10.1007/s10800-018-1155-9
- Alekseenko A. A., Ashihina E. A., Shpanko S. P., et al.** Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts / *Appl. Catal., B.* 2018. Vol. 226. P. 608 – 615. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.01.013
- Pavlets A. S., Alekseenko A. A., Tabachkova N. Y., et al.** A novel strategy for the synthesis of Pt-Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46. N 7. P. 5355 – 5368.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.09415
- Alekseenko A. A., Moguchikh E. A., Safronenko O. I., Guterma V. E.** Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. Vol. 43. N 51. P. 22885 – 22895. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.139
- Babenko A. V., Izmaylov R. R., Leont'eva N. N.** Optimization of sample preparation of mono- and bimetallic catalysts based on Sibunit carbon carrier for quantitative analysis by ICP-AES / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 7. P. 23 – 28 [in Russian].
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-23-28
- Glyzdova D. V., Afonasenkov T. N., Temerev V. L., Shlyapin D. A.** Acetylene Hydrogenation on Pd-Zn/Sibunit Catalyst: Effect of Solvent and Carbon Monoxide / *Pet. Chem.* 2021. Vol. 61. N 4. P. 490 – 497. DOI: 10.1134/S0965544121050169

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-19-28>

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ СПОСОБА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА ARL QUANT'X С ПРОГРАММНЫМ ПАКЕТОМ UNIQUANT

© Евгений Иванович Денисов^{1*}, Владимир Сергеевич Семенищев¹, Максим Валерьевич Войтенко², Дмитрий Валерьевич Рянский²

¹ Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; *e-mail: eidenisov@urfu.ru

² Группа компаний «Термо Техно», Москва, Ленинградский проспект, д. 80, корп. 16, офис 400.

Статья поступила 16 августа 2023 г. Поступила после доработки 5 декабря 2023 г. Принята к публикации 22 декабря 2023 г.

Для аналитического контроля почвы и геологических проб в отсутствие стандартных образцов состава широко используют метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) со способом фундаментальных параметров (СФП), позволяющий с минимальными материальными затратами одновременно определять широкий круг элементов из одной пробы. Представлены результаты экспериментальной оценки точности СФП для анализа проб почвы, приготовленных различными способами (сплавленные, прессованные, насыпные), с использованием энергодисперсионного спектрометра Quant'X и программного пакета UniQuant. Образцы сравнения (ОС) готовили методом сплавления из химически чистых реактивов с учетом среднего содержания определяемых компонентов в почвах. Для каждого компонента строили зависимость вида $y = (A_1 \pm \Delta A_1)x$, где y — введенное содержание, а x — найденное. В случае сплавленных проб почвы среднее значение A_1 для большинства основных компонентов составляет 1,01 при случайной погрешности 0,01 – 0,06. Спектрометр Quant'X с программой UniQuant позволяет определять легкие элементы в сплавленных пробах с погрешностью до 0,06. Для большинства примесных элементов установлено значимое занижение результатов определения в среднем в 1,18 раза, что для точного определения элементов требует корректировки полученных результатов, и погрешность анализа будет определяться величинами от 0,01 до 0,1. В большинстве случаев по мере усложнения пробоподготовки отклонение результата определения компонента от целевого значения и его погрешность уменьшаются. После корректировки самой высокой погрешностью будут характеризоваться результаты анализа насыпных проб почвы (для основных элементов 0,1 – 0,2, для примесных — 0,05 – 0,10). Приведены пределы обнаружения некоторых элементов в сплавленных пробах почвы. Для содержаний компонентов в почве более 0,1 % наилучший вариант — анализ сплавленных проб. Для определения элементов на уровне содержаний порядка 50 ppm целесообразно анализировать прессованные пробы с учетом повышенной погрешности.

Ключевые слова: способ фундаментальных параметров; программа UniQuant; энергодисперсионный спектрометр ARL Quant'X; случайные погрешности; пробы почвы сплавленные, прессованные, насыпные; образцы сравнения; таблица коэффициентов Каррас.

ASSESSMENT OF THE ACCURACY OF THE METHOD OF FUNDAMENTAL PARAMETERS FOR XRF ANALYSIS OF SOIL SAMPLES USING AN ARL QUANT'X ENERGY DISPERSIVE SPECTROMETER WITH THE UNIQUANT SOFTWARE

© Evgenii I. Denisov,^{1*} Vladimir S. Semishchev,¹ Maxim V. Voitenko,² Dmitry V. Ryansky²

¹ The first President of Russia B. N. Yeltsin Ural Federal University, 19, Mira ul., Yekaterinburg, 620002, Russia; *e-mail: eidenisov@urfu.ru

² Group of companies “Thermo Techno”, 80, bld. 16, office 400, Leningradsky prosp., Moscow, Russia.

Received August 16, 2023. Revised December 5, 2023. Accepted December 22, 2023.

X-ray fluorescent (XRF) analysis is one of the most widely used methods for analytical control of soil and rock samples, which allows determining a wide range of elements using a single sample with minimum

costs. This work is aimed to expand the XRF capabilities in terms of obtaining calibration dependences for various types of samples. The work presents the results of the experimental assessment of the accuracy of the method of fundamental parameters for analysis of soil samples on a Quant'X energy dispersive spectrometer with the UniQuant software using artificial samples. The suggested methodical approach has shown the potentiality of using a Quant'X energy dispersive spectrometer with the UniQuant software for analysis of soil samples prepared by different methods (fused, pressed and bulk). The systematic deviation from the target value and a random error were estimated. For fused soil samples, deviations from the target value for most of the major components were (1.01) with a random error of 0.01 – 0.06. A Quant'X spectrometer with the UniQuant software allows determining light elements in fused samples with an error of up to 0.06. For the majority of impurity elements, a significant deviation was found, more than one (an underestimation of the determination results by an average of 1.18 times). This requires correction of the results obtained and the analysis error will be determined by values ranging from 0.01 to 0.1. In most cases, the deviation from the target value and the error of the element determination decreased as the sample preparation became more complex. After adjustment, bulk soil samples showed the highest error of the analysis results (from 0.1 to 0.2 for the major elements and 0.05 – 0.10 for impurity elements). The detection limits of some elements in fused soil samples were estimated. When the component content in the soil is more than 0.1%, the best option is to analyze fused samples. To determine concentration levels of about 50 ppm, it is proposed to measure pressed samples and take into account the increased error.

Keywords: method of fundamental parameters; UniQuant program; EDXRF ARL Quant'X spectrometer; random errors; fused, pressed, and bulk soil samples; comparison samples, Kappas coefficients.

Введение

В аналитическом контроле почвы и геологических проб широкое распространение получили традиционные химические и физико-химические методы анализа, которые в большинстве случаев трудоемки и затратны. Одним из самых доступных методов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), позволяющий одновременно с минимальным количеством химических операций определять основные и примесные элементы из одной пробы разной природы [1 – 6].

Одним из существенных ограничений РФА является трудность построения градуировочных зависимостей для определения широкого круга примесных элементов в почвах различных типов [7]. Для учета матричного эффекта при определении примесей в пробах почв с различным содержанием основных компонентов необходимы стандартные образцы (СО) соответствующего состава. На практике необходимые наборы СО почвы доступны далеко не всегда.

Почва представляет собой сложную смесь неорганических и органических составляющих. Неорганическая часть состоит из частиц минералов, образовавшихся в результате эрозии горных пород. В табл. 1 приведено среднее содержание элементов в неорганической части почвы.

Программа UniQuant для РФА, разработанная в 1989 г. с использованием способа фундаментальных параметров, позволяет без построения градуировочной зависимости получить качественные и количественные характеристики исследуемых проб. Фактически градуировку спектрометра проводят один раз на заводе с использованием специальных образцов и определяют собственную чувствительность (эффективность регистрации) спектрометра, не зависящую от типа образца, которую с учетом наложения

всех спектральных линий заносят в таблицу коэффициентов Каррас. Аналитическая программа UniQuant основана на измерении интенсивности выбранных характеристических линий элементов при определенных условиях за фиксированные периоды времени в дискретных спектральных положениях (так же, как и в традиционном количественном анализе). В программе используется около 100 спектральных линий, которые довольно равномерно распределены по всему спектру. Результат зависит от высокой воспроизводимости спектрального позиционирования современных спектрометров, что делает энергодисперсионный спектрометр Quant'X подходящим для решения этих задач.

Все большее количество исследователей для решения различных аналитических задач предпочитает способ фундаментальных параметров (СФП) стандартному анализу с использованием СО [5, 6, 9 – 15]. В работе [6] наиболее полно изложены основы и особенности применения СФП в РФА, приведены методики рентгенофлуоресцентного анализа силикатных образцов с использованием СФП и основные метрологические характеристики этих методик.

Примеры точности получаемых результатов приведены в исследовании [14]. Авторы анализировали аэрозоли сварочного процесса на элементы от титана до олова. При построении обычной градуировочной зависимости средние результаты определения элементов составляли от 92 до 103 % от целевого значения при относительном стандартном отклонении 3 – 7 %. При обработке результатов РФА программой UniQuant средние результаты определения элементов составляли от 97 до 112 % от целевого значения при относительном стандартном отклонении 3 – 10 %. В работе [15] методом РФА с при-

менением программы UniQuant проанализированы образцы сплава цинка, результаты определения меди и железа в основном согласуются с результатами, полученными методом ИСП-АЭС, а относительное стандартное отклонение составило 0,29 и 1,9 % соответственно. Метод РФА с применением программы UniQuant демонстрирует удовлетворительные результаты при анализе проб различного состава, что свидетельствует о его универсальности.

Цель работы заключается в оценке точности определения и расчета концентраций оксидов основных и примесных элементов, содержащихся в образцах почвы, способом фундаментальных параметров для различных вариантов пробоподготовки.

Экспериментальная часть

В работе использовали энергодисперсионный рентгеновский спектрометр ARL QUANT'X (ThermoFisher Scientific, США) с программой UniQuant.

В аналитической практике используют различные способы подготовки проб для РФА в зависимости от требований к точности анализа. В данной работе анализировали: 1) пробы в виде насыпного порошка, измельченные в шаровой мельнице; 2) предварительно измельченные пробы, спрессованные в виде таблеток на подложке из борной кислоты; 3) предварительно измельченные пробы, сплавленные с флюсом в диски. В ряду указанных вариантов пробоподготовки степень гомогенизации образцов последовательно увеличивается. В работе планировали оценить влияние способа подготовки проб почвы на отклонение результатов анализа от целевого значения и их погрешность.

Образцы почвы были отобраны в различных районах г. Екатеринбурга и его окрестностях и подготовлены для анализа тремя различными способами.

На первом этапе пробы были высушены и прокалены в муфельной печи при 450 °С в течение 3–4 ч для более полного перевода определяемых компонентов в оксиды. Затем прокаленные пробы почвы измельчали и гомогенизировали в планетарной мельнице Pulverisette 6 в размольном стакане с мелющими шарами из стали. Для анализа насыпных проб почвы использовали кюветы с пленкой марки Chemplex толщиной 4,0 мкм.

Измельченные пробы почвы прессовали в таблетки диаметром 40 мм с помощью гидравлического пресса Herzog с усилием 20 т. Для получения механически прочных таблеток пробы почвы прессовали в оправу связующего вещества — борной кислоты.

Альтернативой прессованию проб является сплавление — нагревание смеси пробы с флюсом при температуре порядка 1000 °С, при этом происходит расплавление флюса и растворение в нем пробы. Состав и условия охлаждения должны быть такими, чтобы после него конечный продукт представлял собой единую стекловидную фазу, которая наиболее удобна для анализа методом РФА. При сплавлении обычно используют смесь метабората (LiM) и тетрабората (LiT) лития. Соотношение компонентов смеси определяется кислотностью образца: мы использовали плав состава 50 % LiT + 50 % LiM при соотношении проба:флюс от 1:9 до 2:8 в зависимости от содержания оксида кремния (чем больше кремния, тем больше доля флюса) и вида пробы (почва или смесь оксидов для получения образцов сравнения). Оптимальное соотношение флюс/образец обеспечивает полное растворение образца и насыщение флюса, а также отсутствие в готовой пробе трещин, пор и мест кристаллизации. В ходе экспериментов было отмечено, что при массовом соотношении образец:флюс = 2,5:7,5 таблетки трескались при остывании и содержали видимые центры кристаллизации. Во всех случаях в качестве несмачивающего агента использовали йодид калия из расчета 0,1 г KI на 10 г пробы. В дальнейшем при расчете содержания калия в определяемых пробах обязательно учитывали количество добавленного осушителя. Образцы сплавливали в автоматической электроплавильной печи Katanax по стандартной программе Oxide с максимальной температурой расплава до 1050 °С. Сплавление проводили в гарнитуре (тигель, изложница, рефлектор) из сплава (95 % Pt – 5 % Au), получали таблетки диаметром 40 мм и высотой 6 мм.

Хотя последний способ подготовки проб к анализу является самым затратным, длительным и сложным, он имеет ряд преимуществ перед остальными: во-первых, исключаются влияние размера зерен и эффекты, связанные с переменным минералогическим составом; во-вторых, при удачно выбранном массовом соотношении проба:флюс можно ослабить влияние поглощения (эффект матрицы) [16, 17]. Основным недостатком данного способа является уменьшение чувствительности анализа проб в связи с их разбавлением флюсом. Для определения основных элементов почвы (Si, Al, Fe и др.) этот эффект не имеет принципиального значения, но может оказаться критичным для определения микрокомпонентов, в частности, тяжелых и цветных металлов (см. табл. 1). Ожидается, что сплавленные пробы должны обеспечить самый точный результат в программе UniQuant, так как ее заводская градуировка в большей степени соответствует пробам с малым эффективным атомным номером.

Поэтому данный способ был выбран в качестве реперного, и относительно него рассматривали отличия результатов анализа проб, подготовленных другими способами.

Для получения корректных результатов необходимо было ввести дополнительные параметры пробы в программу UniQuant. При проведении расчетов концентраций компонентов для всех проб использовали одни и те же параметры в разделе General Data: общее химическое состояние пробы в виде оксидов; матрица, используемая при расчете фона для прессованных и насыпных проб — SiO_2 , для сплавленных проб — «тефлон»; программный вариант обсчета — «все известно — %KnownConc» и «%Rest = 0», для сплавленных проб указывали отношение массы флюса к массе пробы (Diluent/Sample). Расчет концентрации C (%) всегда проводили с нормированием до 100 %.

Возникает вопрос: насколько полученные программой UniQuant результаты соответствуют реальному содержанию определяемых элементов в почве и каким образом различные способы пробоподготовки влияют на результат анализа?

В простейшем случае при наличии соответствующих стандартных образцов почвы можно скорректировать таблицу коэффициентов Каррас и поправок к ним для данного типа почвы и способа пробоподготовки. В отсутствие стандартных образцов состава образцы сравнения (ОС) для выбранных элементов готовили методом сплавления, что позволило нивелировать матричные эффекты, а также различия степени гомогенизации и геологические особенности проб. Образцы сравнения готовили из химически чистых реактивов, в большинстве случаев — в виде термически устойчивых соединений стехиометрического состава, исходя из среднего содержания определяемых компонентов в почвах. Реактивы подбирали так, чтобы после прокаливании они находились в виде соединений, характерных для прокаленной почвы. Для приготовления ОС было также важно, чтобы соединения не меняли агрегатного состояния при температуре 1000–1100 °С. Основные компоненты вносили в виде реактивов, по возможности — в весовой форме (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgO , KNO_3). Примесные элементы были выбраны исходя из их естественного содержания в почвах, по возмож-

ности — с максимальным охватом всех значений порядковых номеров (Z) элементов Периодической таблицы. В большинстве случаев диапазон содержаний примесных компонентов в ОС составлял от 50 ppm, усредненный предел обнаружения спектрометра Quant'X — до ~1 %. Примесные компоненты вносили в виде аликвот водного или азотнокислого раствора с известной концентрацией. Элементы Cr и Cd вносили в виде растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ с известной концентрацией. Для приготовления ОС были выбраны реактивы: Zn металлический, CuO, CeO_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoO, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NiO, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, U_3O_8 , ThO_2 , CsBr, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Na_2WO_4 . При приготовлении растворов все реактивы были высушены при 110 °С до постоянной массы, ряд растворов проанализировали на содержание компонента гравиметрическим методом в виде оксидов, прокаленных при температуре 800 °С (Zn, Cu, Ce, U, Th, Ni). Образцы сравнения гомогенизировали перетиранием в яшмовой ступке и прокаливали при 450 °С в течение 3–4 ч аналогично пробам почвы.

Обсуждение результатов

Пробы, приготовленные тремя способами, анализировали с использованием программы UniQuant (табл. 2). Остаток в табл. 2 — сумма содержаний компонентов, определенных СФП, но не представленных в данной таблице. При анализе сплавленных проб значительную часть примесных элементов, представляющих для нас интерес, не удалось определить по причине низкого содержания или отсутствия в пробе.

Процесс анализа проб СФП включал получение спектров проб с использованием спектрометра Quant'X и программного обеспечения WinTrace и последующую математическую обработку спектров расчетным модулем — программным обеспечением UniQuant. Все пробы анализировали при одинаковых условиях методом AnySampleVac в вакууме при сканировании спектров от 1 до 40 кэВ. В зависимости от напряжения, подаваемого на рентгеновскую трубку (от 4 до 50 кВ), все спектры делятся на 8 групп. При определении элементов с порядковым номером до 50 возбуждали их К-линии, при определении

Таблица 1. Среднее содержание элементов в твердой фазе почвы (по А. П. Виноградову) [8]

Table 1. The average chemical (element) composition of the solid phase of soils (according to A. P. Vinogradov) [8]

Элемент	O	Si	Al	Fe	C	Ca	K	Na	Mg	Ti	N	P	S	Mn
Массовая доля, %	49	33	7,1	3,7	2	1,3	1,3	0,6	0,6	0,46	0,1	0,08	0,08	0,08
Элемент	Ba	Sr	Zr	F	Cr	Cl	V	Zn	Ce	Ni	Li	Cu	B	Pb
Массовая доля, %	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,005	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного определения основных элементов и значимых микрокомпонентов в пробах почвы, приготовленных разными способами

Table 2. The results of XRF determination of major components and significant microcomponents in soil samples obtained by various methods of sample preparation

Элемент, пробоподготовка	Содержание в пробах, %													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂ насып.	61,6	62,1	60,2	58,4	60,6	63,7	68,0	61,3	56,5	56,9	69,4	51,7	53,7	34,2
SiO ₂ пресс.	61,6	61,6	60,6	60,4	62,2	63,9	69,2	61,2	57,6	57,5	70,0	52,9	54,8	36,3
SiO ₂ сплав.	63,7	64,5	63,7	60,7	69,9	67,6	70,1	67,9	64,6	62,4	72,2	57,8	59,8	45,6
Al ₂ O ₃ насып.	16,3	17,7	20,6	22,7	15,7	19,9	9,98	16,8	17,0	18,5	14,0	16,0	14,0	10,9
Al ₂ O ₃ пресс.	17,1	18,4	20,8	22,3	15,5	20,0	8,83	17,2	15,8	18,6	13,6	14,4	14,0	9,95
Al ₂ O ₃ сплав.	16,6	18,6	21,6	23,3	16,2	20,7	9,10	13,2	14,9	18,2	15,0	13,9	14,2	13,3
MgO насып.	5,38	2,43	1,38	2,90	2,08	1,80	11,84	2,36	8,84	4,46	0,90	9,20	8,16	6,81
MgO пресс.	6,61	3,22	2,48	3,07	2,82	2,16	12,30	3,42	8,84	5,94	1,26	9,67	9,59	7,06
MgO сплав.	4,40	1,51	0,60	0,88	0,55	м.п.	7,97	1,99	5,90	3,25	0,52	6,50	5,93	4,07
Fe ₂ O ₃ насып.	8,14	7,67	8,56	8,27	5,47	4,37	5,98	7,21	6,89	9,52	5,59	10,7	11,1	15,3
Fe ₂ O ₃ пресс.	6,91	6,83	7,27	7,49	4,71	3,88	5,60	6,34	6,34	8,60	5,37	10,6	9,8	14,5
Fe ₂ O ₃ сплав.	6,39	6,24	6,88	7,05	3,65	2,75	5,94	6,41	5,71	7,91	5,34	10,46	9,4	12,0
CaO насып.	4,98	5,71	4,13	3,97	11,6	3,99	1,90	5,89	7,55	5,97	5,34	8,37	9,05	22,9
CaO пресс.	4,40	5,44	3,88	3,82	10,4	3,92	1,85	5,55	7,40	5,71	5,36	8,73	8,81	23,1
CaO сплав.	3,50	4,60	3,36	4,18	5,64	2,94	1,75	4,94	4,72	4,57	4,37	7,75	7,77	17,6
K ₂ O насып.	2,07	1,94	2,26	1,69	2,14	2,81	0,92	2,67	1,88	2,04	1,37	1,05	1,06	3,30
K ₂ O пресс.	1,77	1,83	2,10	1,63	1,97	2,60	0,92	2,50	1,74	1,96	1,38	1,05	1,05	3,28
K ₂ O сплав.	2,30	1,70	1,98	1,97	1,77	1,75	1,28	2,45	1,35	1,73	0,97	0,90	0,94	2,88
Cr ₂ O ₃ насып.	0,091	0,058	0,026	0,022	0,058	0,010	0,48	0,055	0,10	0,067	0,076	0,12	0,11	3,55
Cr ₂ O ₃ пресс.	0,083	0,060	0,027	0,012	0,053	0,011	0,45	0,053	0,11	0,066	0,078	0,12	0,11	3,41
Cr ₂ O ₃ сплав.	0,070	0,056	м.п.	0,013	0,12	0,0046	0,51	0,046	0,12	0,062	0,081	0,12	0,083	2,65
NiO насып.	0,042	0,014	0,0056	м.п.	м.п.	м.п.	0,066	0,015	0,047	0,039	0,0047	0,04	0,043	0,042
NiO пресс.	0,034	0,013	0,0055	м.п.	0,0068	м.п.	0,059	0,013	0,043	0,032	0,0045	0,04	0,039	0,040
NiO сплав.	0,031	0,013	0,0022	м.п.	0,0066	0,0020	0,066	0,015	0,043	0,033	0,0052	0,04	0,044	0,034
ZnO насып.	0,019	0,017	0,023	0,012	0,026	0,0075	0,012	0,019	0,019	0,027	0,13	0,17	0,100	0,034
ZnO пресс.	0,014	0,014	0,019	0,010	0,019	0,0075	0,011	0,016	0,017	0,023	0,13	0,17	0,077	0,032
ZnO сплав.	0,014	0,013	0,019	0,0087	0,0175	0,0074	0,012	0,016	0,016	0,023	0,12	0,16	0,070	0,030
CuO насып.	0,0076	0,0069	0,014	0,014	м.п.	м.п.	м.п.	0,0059	0,0095	0,014	0,11	0,18	0,075	0,047
CuO пресс.	0,0062	0,0051	0,012	0,012	м.п.	м.п.	м.п.	0,0053	0,0074	0,010	0,10	0,17	0,062	0,044
CuO сплав.	м.п. *	0,0068	0,010	0,012	м.п.	0,0017	0,0015	0,0084	0,0082	0,014	0,10	0,18	0,053	0,05
Остаток насып.	1,18	2,09	2,50	1,83	2,12	3,12	0,70	3,49	0,99	2,30	2,91	2,33	2,55	2,73
Остаток пресс.	1,22	2,38	2,65	1,02	2,17	3,39	0,64	3,61	1,98	1,44	2,53	1,93	1,57	2,10
Остаток сплав.	2,80	2,51	1,68	1,74	2,02	4,53	3,12	2,88	2,47	1,65	1,00	2,15	1,63	1,70

* м.п. — меньше предела обнаружения

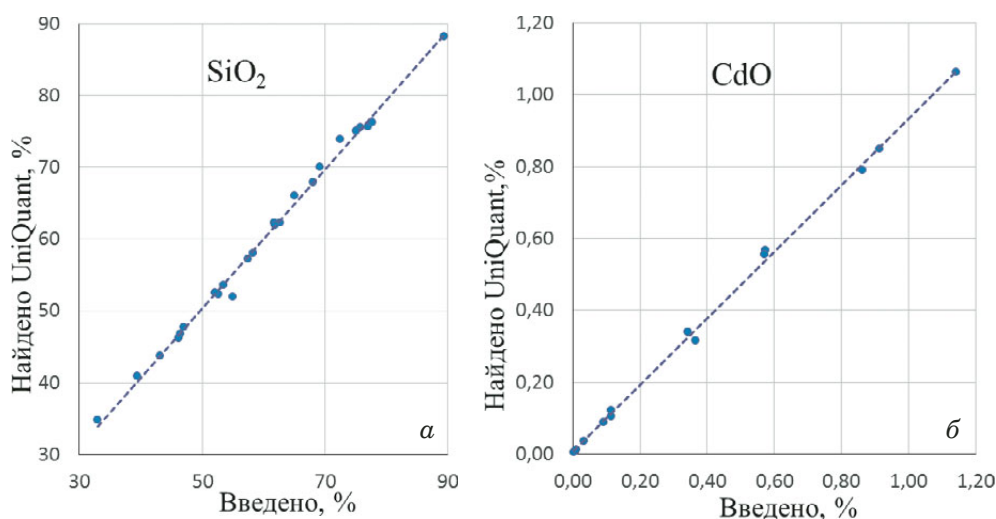


Рис. 1. Зависимости концентраций SiO_2 (а) и CdO (б), определенных программой UniQuant, от введенных в ОС

Fig. 1. The dependences of SiO_2 (a) and CdO (b) concentrations determined by the UniQuant program on the values in reference samples

остальных (тяжелых) элементов — L-линии. Каждый образец анализировали один раз.

Содержание компонентов в ОС определяли аналогично пробам почвы. По результатам измерений для каждого элемента построили уравнения регрессии методом «введено – найдено» (рис. 1). На практике для коррекции определяемой концентрации компонентов в реальных пробах удобнее пользоваться уравнением:

$$y = (A_1 \pm \Delta A_1)x + (B_1 \pm \Delta B_1),$$

где y — концентрация компонента, введенного в пробу; x — концентрация компонента, определенного программой UniQuant; $(A_1 \pm \Delta A_1)$ — угловой коэффициент с погрешностью; $(B_1 \pm \Delta B_1)$ — смещение прямой от начала координат с погрешностью. Погрешность коэффициентов регрессии находили с использованием распределения Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$.

По результатам анализа ОС получили уравнения регрессии с погрешностью (табл. 3), для которых нашли наименьшие определяемые концентрации C_{\min} , которые можно считать пределами обнаружения примесных компонентов в сплавленных пробах при использовании спектрометра ARL Quant'X.

Коэффициент A_1 для большинства основных компонентов в среднем составил 1,01 при случайной погрешности ΔA_1 в пределах 0,01 – 0,04 (за исключением 0,06 для калия), что можно считать очень хорошим результатом. Для большинства примесных элементов наблюдали значимые отклонения, а средний угловой коэффициент A_1 составил 1,18, таким образом, результат расчета концентраций микрокомпонентов в программе

UniQuant был занижен относительно введенного содержания. Большинство значений ΔA_1 меньше 0,03 (от 0,01 до 0,1) при относительно небольшом количестве экспериментальных точек. Таким образом, имеет место значимое отклонение A_1 от единицы, которое можно интерпретировать как систематическую погрешность анализа, что может потребовать корректировки результата.

Для всех элементов, кроме SiO_2 и Al_2O_3 , значение $(B_1 \pm \Delta B_1)$ в пределах погрешности было равно нулю. Для SiO_2 значимое отклонение $(B_1 \pm \Delta B_1)$, скорее всего, было связано с матричным эффектом в широком диапазоне значений концентрации (40 – 90 %). Для Al_2O_3 значимое отклонение $(B_1 \pm \Delta B_1)$ от нуля можно связать со спектральным наложением пиков кремния, являющегося макрокомпонентом в изучаемой системе.

В табл. 3 приведены значения минимально определяемых концентраций для сплавленных проб (среднее разбавление — 5 раз), которые довольно велики и превышают 70 – 100 ppm, что делает непригодным спектрометр ARL QUANT'X с программой UniQuant для определения фоновых содержаний примесных элементов в почве (см. табл. 1, 2).

В результатах анализа СФП наблюдались аномалии. Так, почти во всех пробах сплавленных ОС обнаружен La (среднее содержание — $0,03 \pm 0,03$ %) без видимого пика в аппаратурном спектре. Большие концентрации Fe практически всегда приводили к появлению в результатах Co, отношение $\text{Fe}/\text{Co} \approx 100$; аналогичным образом наблюдали появление Al при отношении $\text{Si}/\text{Al} \approx 100$.

Систематическое отклонение результата анализа от целевого значения определяется величи-

ной A_1 и зависит от множества параметров, но самым значимым является вклад коэффициента чувствительности Каррас. В алгоритме расчета программы UniQuant содержание каждого компонента определяет коэффициент чувствительности Каррас, и при выбранных режиме измерения и группе линий зависимость этого коэффициента от Z является монотонной функцией. На рис. 2 приведена зависимость A_1 от Z : с увеличением порядкового номера элемента коэффициенты A_1 для К-линий систематически увеличивались; для L-линий наблюдалось отклонение от единицы в большую сторону (кроме PbO). Наибольшее отклонение от единицы имело место для CeO_2 и ThO_2 , определяемых по L-линиям, из-за значительного спектрального влияния мешающих элементов.

Для легких элементов ($Z < 25$) при их определении с использованием спектрометра QUANT'X в программе UniQuant систематическое отклонение A_1 имело близкое к единице значение при удовлетворительной погрешности. Для элементов с $Z > 25$ систематической погрешности выявлено не было, а коэффициент A_1 значительно отличался от единицы (см. рис. 2). Сплавленные пробы при определении основных элементов наиболее близко соответствовали градуировке спектрометра в программе UniQuant,

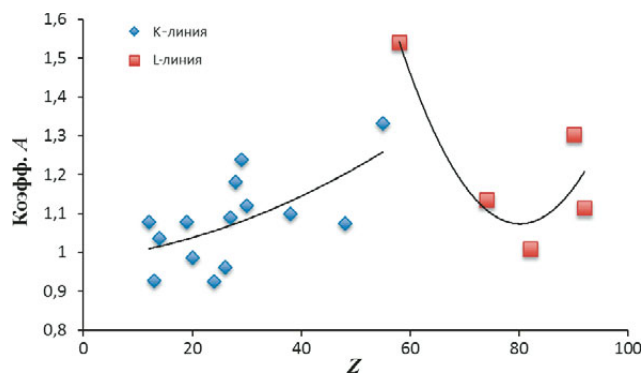


Рис. 2. Зависимость коэффициента A_1 от Z при возбуждении К- и L-линий для сплавленных ОС

Fig. 2. A_1 vs. Z correlations for K and L lines for fused reference samples

проведенной на заводе-изготовителе, и хорошо совпадали с концентрациями, введенными в ОС в виде реактивов.

Для других способов пробоподготовки ситуация может измениться из-за проблем гомогенизации, матричных эффектов, геологических особенностей и т.д., поэтому целесообразно было определить коэффициент A_2 и его случайную погрешность при анализе насыпных и прессованных проб и сравнить эти значения с соответствующими результатами для сплавленных проб

Таблица 3. Уравнения регрессии для сплавленных ОС

Table 3. Regression equations for fused reference samples

Компонент	$y = (A_1 \pm \Delta A_1)x + (B_1 \pm \Delta B_1)$	$C_{\min}, \%$	Число точек
SiO_2	$y = (1,04 \pm 0,02)x - (2,4 \pm 1,4)$	—	65
Fe_2O_3	$y = (0,96 \pm 0,03)x + (0,3 \pm 0,3)$	—	70
CaO	$y = (0,99 \pm 0,03)x + (0,3 \pm 0,4)$	—	60
MgO	$y = (1,08 \pm 0,02)x + (0,4 \pm 0,2)$	—	55
K_2O	$y = (1,07 \pm 0,06)x - (0,1 \pm 0,2)$	—	55
Al_2O_3	$y = (0,93 \pm 0,04)x - (2,3 \pm 1,0)$	—	15
Cr_2O_3	$y = (0,93 \pm 0,02)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,01	20
NiO	$y = (1,18 \pm 0,03)x - (0,01 \pm 0,02)$	0,01	24
CdO	$y = (1,07 \pm 0,03)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,007	35
U_3O_8	$y = (1,11 \pm 0,04)x + (0,01 \pm 0,02)$	0,03	15
ThO_2	$y = (1,30 \pm 0,06)x - (0,01 \pm 0,02)$	0,01	15
Cs_2O	$y = (1,33 \pm 0,06)x - (0,03 \pm 0,03)$	н.о.*	10
PbO	$y = (1,00 \pm 0,04)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,03	20
SrO	$y = (1,10 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,02)$	н.о.	15
WO_3	$y = (1,13 \pm 0,01)x - (0,02 \pm 0,01)$	н.о.	15
CuO	$y = (1,24 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	0,01	20
ZnO	$y = (1,12 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	0,03	15
CeO_2	$y = (1,54 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,01)$	0,03	15
CoO	$y = (1,10 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,02)$	0,01	25

* н.о. — не определяли.

(A_1 и ΔA_1). Для оценки неопределенности при анализе проб почвы, приготовленных различными способами, построены регрессионные зависимости y (результат, полученный для сплавленных проб) от x (концентрации, определенные программой UniQuant для этих же прессованных или насыпных проб) (табл. 4).

Для проб почвы, аналогично ОС, для всех элементов, кроме кремния, коэффициент ($B_2 \pm \Delta B_2$) был равен нулю, что позволяет сравнивать коэффициенты A_2 с A_1 . Для кремния в этой ситуации при определении A_2 необходимо обязательно учитывать ($B_2 \pm \Delta B_2$).

Среднее значение коэффициента A_2 для основных компонентов оказалось в пределах погрешности меньше единицы: 0,81 — для насыпных проб и 0,83 — для прессованных. В случае примесных компонентов значения коэффициентов были несколько выше, но также отличались от единицы в пределах погрешности: 0,87 — для насыпных проб и 0,92 — для прессованных. Таким образом, для этих способов пробоподготовки результат расчета концентрации в программе UniQuant будет завышен относительно результата для сплавленных проб почвы. Произ-

ведение A_1A_2 будет показывать результирующее отклонение от целевого значения для насыпных и прессованных проб. Для основных компонентов имеем две группы значений ΔA_2 : для CaO, MgO — $\sim 0,06$, для остальных — $\sim 0,2$. Для примесных компонентов имели место большее отличие A_2 от единицы и погрешность ΔA_2 , сравнимая или чуть меньше, чем в случае основных компонентов. При этом происходила компенсация отклонений, и A_1A_2 имело значения как больше, так и меньше единицы, чего не наблюдалось для сплавленных проб. В случае примесных компонентов ΔA_2 составила менее 0,05 для хрома, кадмия, меди, цинка и порядка 0,1 — для остальных элементов, что для СФП следует признать удовлетворительным. В большинстве случаев для прессованных проб значения A_1A_2 были ближе к единице, а погрешность ΔA_2 — меньше, чем для насыпных, таким образом, усложнение пробоподготовки обеспечивает улучшение точности результатов анализа.

Заключение

Предложен методический подход к оценке точности рентгенофлуоресцентного анализа

Таблица 4. Уравнения регрессии для определения отношения содержаний компонентов в сплавленных и насыпных (прессованных) пробах

Table 4. Equations for regression dependences for determining the ratio of the component content in fused and bulk (or pressed) samples

Компонент	Насыпные/Прессованные $y = (A_2 \pm \Delta A_2)x + (B_2 \pm \Delta B_2)$	Число точек	A_1A_2
SiO ₂	$y = (0,75 \pm 0,20)x + (20 \pm 15)$	13	0,77
	$y = (0,77 \pm 0,20)x + (18 \pm 15)$	13	0,80
Fe ₂ O ₃	$y = (0,84 \pm 0,20)x + (0,2 \pm 1,0)$	11	0,80
	$y = (0,94 \pm 0,12)x + (0,2 \pm 1,0)$	11	0,90
CaO	$y = (0,77 \pm 0,06)x + (0,4 \pm 0,5)$	12	0,75
	$y = (0,75 \pm 0,05)x + (0,5 \pm 0,5)$	12	0,74
MgO	$y = (0,67 \pm 0,07)x - (0,2 \pm 0,5)$	10	0,72
	$y = (0,70 \pm 0,06)x - (0,5 \pm 0,5)$	10	0,75
K ₂ O	$y = (0,78 \pm 0,20)x + (0,3 \pm 0,5)$	12	0,84
	$y = (0,80 \pm 0,20)x + (0,3 \pm 0,5)$	12	0,86
Al ₂ O ₃	$y = (1,10 \pm 0,20)x - (2,0 \pm 3,0)$	12	1,02
	$y = (1,03 \pm 0,12)x - (0,2 \pm 1,0)$	12	0,96
Cr ₂ O ₃	$y = (0,76 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	10	0,69
	$y = (0,79 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	10	0,72
NiO	$y = (0,96 \pm 0,08)x + (0,01 \pm 0,01)$	8	1,14
	$y = (1,06 \pm 0,15)x - (0,01 \pm 0,01)$	7	1,26
CuO	$y = (1,00 \pm 0,04)x - (0,01 \pm 0,01)$	9	1,24
	$y = (1,04 \pm 0,05)x + (0,01 \pm 0,01)$	9	1,29
SrO	$y = (0,65 \pm 0,10)x + (0,01 \pm 0,01)$	12	0,71
	$y = (0,67 \pm 0,10)x + (0,01 \pm 0,01)$	12	0,74
ZnO	$y = (0,87 \pm 0,05)x - (0,01 \pm 0,01)$	15	0,97
	$y = (0,92 \pm 0,01)x + (0,01 \pm 0,01)$	14	1,04

проб почвы с применением СФП и программы UniQuant. Образцы сравнения, приготовленные из реактивов, оказались адекватными для анализа проб почвы, приготовленных методом сплавления. Среднее значение коэффициента A_1 зависимости $y = (A_1 \pm \Delta A_1)x$, где y — введенное содержание компонента, а x — найденное, для большинства основных компонентов равно 1,01 при случайной погрешности ΔA_1 0,01 – 0,06. Спектрометр QUANT'X с программой UniQuant позволяет определять легкие элементы в сплавленных пробах с погрешностью до 0,06. Для большинства примесных элементов коэффициент A_1 значимо больше единицы (результат занижен в среднем в 1,18 раза), что для точного определения концентрации требует корректировки полученных результатов, и погрешность анализа будет определяться величинами ΔA_1 (от 0,01 до 0,1).

С использованием предложенного подхода были оценены возможности спектрометра QUANT'X с программой UniQuant для анализа проб почвы, приготовленных другими способами (прессованные, насыпные). В большинстве случаев по мере усложнения пробоподготовки отклонение соответствующих коэффициентов A_2 и их погрешности ΔA_2 уменьшаются. После корректировки самой высокой погрешностью характеризуются результаты анализа насыпных проб почвы (0,1 – 0,2 для основных элементов и 0,05 – 0,10 для примесных). Данные значения вполне приемлемы для СФП, особенно при единичном определении.

В некоторых случаях из-за спектральных наложений могут определяться элементы, отсутствующие в пробе. Чаще это имеет место для примесных элементов, определяемых по L-линиям: La, Ce, Re, Os и т.д. При больших содержаниях основных элементов возможно завышение результатов определения элементов, имеющих близкие линии в спектре: Co от Fe, Al от Si. Пользуясь программой UniQuant, желателно представлять, какие элементы требуется определить и видно ли их пики в спектре. Содержанию элемента больше 100 ppm соответствует видимый пик в аппаратном спектре для элементов с $Z > 25$, определяемых по K-линии.

При анализе неразбавленных проб ориентировочные пределы обнаружения элементов составляют: для элементов от Cr до As — 50 ppm, от Rb до Sn — 30 ppm, для элементов, определяемых по L-линиям — от 70 до 100 ppm. Для сплавленных проб величины C_{\min} будут в 2 – 4 раза выше в зависимости от соотношения при разбавлении флюсом, которое может зависеть от интенсивности налагающихся линий, матричного эффекта и др.

При содержаниях компонентов $>0,1\%$ наилучшим вариантом является анализ сплавленных проб; для определения содержаний порядка 50 ppm предпочтителен анализ прессованных проб с учетом заранее определенного отклонения от целевого значения и повышенной погрешности.

Благодарности

Авторы выражают признательность за помощь в проведении экспериментальных исследований Т. Сергеевковой, А. Лебедеву, П. Терехову, С. Вовку.

Финансирование

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2023-0013.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтиаров А. В., Савельев С. К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. — СПб.: Изд-во С.-Петербурга, 2014. — 132 с.
2. Жданов П. А., Серегина И. Ф., Большов М. А. и др. Определение форм нахождения элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 19 – 27.
3. Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированный рентгенодифракционный — рентгенофлуоресцентный метод определения Fe^{2+} в железорудном агломерате / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 12. С. 5 – 11.
DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-05-11
4. Вдовин К. Н., Пивоварова К. Г., Феокистов Н. А., Пономарева Т. Б. Рентгенофлуоресцентное определение сульфата цинка в кислом электролите гальванического цинкования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. С. 18 – 22.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-18-22
5. Куминова Я. В., Филичкина В. А., Филиппов М. Н., Козлов А. С. Рентгенофлуоресцентное определение титана, циркония и хрома в титан-циркониевых песках Бешпагирского месторождения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 11. С. 22 – 26.
DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26
6. Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
7. Ревенко А. Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб / Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 3 – 11.
8. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / Геохимия. 1962. № 7. С. 555 – 571.
9. Межевая Л. Ю., Филиппов М. Н., Лямина О. И. и др. Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ технического тантала и ниобия: от сырья до продукта / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 6. С. 5 – 12.
DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12
10. Филатова Д. Г., Архипенко А. А., Статкус М. А. и др. Сорбция Se (IV) из водных растворов и его определение рентгенофлуоресцентным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. С. 5 – 9.
DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-5-9

11. **Чубаров В. М., Амосова А. А., Финкельштейн А. Л.** Рентгенофлуоресцентное определение рудных элементов железомарганцевых образований / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 12. С. 5 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
12. **Ahmed F., Fakhruddin A. N. M., Toufick Imam, et al.** Spatial distribution and source identification of heavy metal pollution in roadside surface soil: a study of Dhaka Aricha highway, Bangladesh / Ecological processes. 2016. Vol. 5:2. DOI: 10.1186/s13717-016-0045-5
13. **Hurst J. A., Volpato J. A., O'Donnell G. E.** The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant / X-Ray Spectrom. 2011. Vol. 40. N 2. P. 61 – 68. DOI: 10.1002/xrs.1295
14. **Feng X. M., Li Y., Lu X. B., Chen J.** Determination of copper and iron in zinc alloy by X-ray fluorescence spectrometry / Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis. 2015. Vol. 35. N 5. P. 63 – 66.
15. **Carter S., Fisher A. S., Goodall P. S., et al.** Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2319. DOI: 10.1039/B920784H
16. **Лосев Н. В.** Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
17. **Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: Химия, 1982. — 208 с.
- N 11. P. 22 – 26 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-22-26
6. **Borkhodoev V. Ya.** X-ray fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters. — Magadan: SVKNII FEB RAN, 1999. — 279 p. [in Russian].
7. **Revenko A. G.** The use of certified reference materials in the X-ray fluorescence analysis of geological samples / Standart. Obraztzy. 2013. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].
8. **Vinogradov A. P.** The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust / Geochem. Int. 1962. N 7. P. 555 – 571 [in Russian].
9. **Mezhevaya L. Yu., Filippov M. N., Lyamina O. I., et al.** Express X-ray fluorescent analysis of technical-grade tantalum and niobium: from raw materials to products / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2023. Vol. 89. N 6. P. 5 – 12 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-6-5-12
10. **Filatova D. G., Arkhipenko A. A., Statkus M. A., et al.** Sorption of Se (IV) from aqueous solutions with subsequent determination by X-ray fluorescence analysis / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. No. 10. P. 5 – 9 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-5-9
11. **Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelstein A. L.** X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2019. Vol. 85. N 12. P. 5 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13
12. **Ahmed F., Fakhruddin A. N. M., Toufick Imam, et al.** Spatial distribution and source identification of heavy metal pollution in roadside surface soil: a study of Dhaka Aricha highway, Bangladesh / Ecological processes. 2016. Vol. 5:2. DOI: 10.1186/s13717-016-0045-5
13. **Hurst J. A., Volpato J. A., O'Donnell G. E.** The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant / X-Ray Spectrom. 2011. Vol. 40. N 2. P. 61 – 68. DOI: 10.1002/xrs.1295
14. **Feng X. M., Li Y., Lu X. B., Chen J.** Determination of copper and iron in zinc alloy by X-ray fluorescence spectrometry / Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis. 2015. Vol. 35. N 5. P. 63 – 66.
15. **Carter S., Fisher A. S., Goodall P. S., et al.** Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2319. DOI: 10.1039/B920784H
16. **Losev N. V.** Quantitative X-ray fluorescence analysis. — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
17. **Losev N. F., Smagunova A. N.** Fundamentals of X-ray fluorescence analysis. — Moscow: Khimiya, 1982. — 208 p. [in Russian].

REFERENCES

1. **Bakhtiarov A. V., Saveliev S. K.** X-ray fluorescent analysis of mineral raw materials. — St. Petersburg: Izd. St. Petersburg. univ., 2014. — 132 p. [in Russian].
2. **Zhdanov P. A., Seregina I. F., Bol'shov M. A., et al.** Determination of the occurrence form of the elements in slags and slimes of vanadium production / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2015. Vol. 81. N 9. P. 19 – 27 [in Russian].
3. **Kozlov A. S., Chizhov P. S., Filichkina V. A.** Combined XRD-XRF method of Fe²⁺ determination of in sinters / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2017. Vol. 83. N 12. P. 5 – 11 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-12-05-11
4. **Vdovin K. N., Pivovarova K. G., Feoktistov N. A., Ponomareva T. B.** X-ray fluorescent determination of zinc sulfate in acid zinc plating electrolyte / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 10. P. 18 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-18-22
5. **Kuminova Ya. V., Filichkina V. A., Filippov M. N., Kozlov A. S.** X-ray fluorescent determination of titanium, zirconium, and chromium in titanium-zirconium sands of the Beshpagirskoe deposit / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88.

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-29-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЮЧЕВЫХ ФАКТОРОВ ДЛЯ МИНИМИЗАЦИИ ШЕРОХОВАТОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ Ni – P И Ni – Cu – P

© Евгений Геннадьевич Винокуров^{1,2,3*}, Чингиз Радикович
Гайнетдинов¹, Роман Владимирович Графушин¹,
Владимир Дмитриевич Скопинцев⁴, Владимир Витальевич
Васильев¹, Татьяна Федоровна Бурухина¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9;
*e-mail: vin-62@mail.ru

² Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т,
д. 31.

³ Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Россия, 125190, Москва, ул. Усиевича, д. 20.

⁴ Московский государственный медико-стоматологический университет имени А. И. Евдокимова, Россия, 127473, Москва,
ул. Делегатская, д. 20/1.

*Статья поступила 22 августа 2023 г. Поступила после доработки 12 сентября 2023 г.
Принята к публикации 19 декабря 2023 г.*

Шероховатость поверхности покрытий в существенной степени определяет их функциональные свойства и эффективность. В работе представлены результаты исследования влияния основных технологических параметров на шероховатость химических покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P. Ключевые факторы, влияющие на шероховатость покрытий, определяли методом Тагучи. В экспериментах варьировали различные параметры процесса нанесения покрытий: концентрацию компонентов в растворе, pH, температуру, время осаждения. Установлено, что шероховатость поверхности линейно увеличивается в зависимости от толщины покрытий. В наибольшей степени на развитие шероховатости влияют концентрация гипофосфита натрия и величина pH. Выявлено, что наименьшая шероховатость наблюдается при концентрациях гипофосфита натрия и соли меди 0,358 и 0,0012 моль/л, pH 5,8 и температуре 90 °С. Скорость развития шероховатости поверхности для покрытий Ni – P и Ni – Cu – P в оптимальных условиях составляет 0,68 и 0,97 %/мкм (до оптимизации — 6,72 %/мкм). Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики снижения шероховатости покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P и, соответственно, повышения функциональности, износостойкости и качества покрытий.

Ключевые слова: химическое осаждение; покрытия Ni – P и Ni – Cu – P; шероховатость; оптимизация; метод Тагучи.

STUDY OF CRUCIAL FACTORS FOR MINIMIZING THE ROUGHNESS OF CHEMICAL COATINGS WITH Ni – P AND Ni – Cu – P ALLOYS

© Evgeny G. Vinokurov^{1,2,3*} Chingiz R. Gainetdinov¹ Roman V. Grafushin¹
Vladimir D. Skopintsev⁴ Vladimir V. Vasilev¹ Tatyana F. Burukhina¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology, 9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia; *e-mail: vin-62@mail.ru

² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia.

³ All-Russian Institute for Scientific and Technical Information, RAS, 20, ul. Usievicha, Moscow, 125190, Russia.

⁴ Evdokimov Moscow State University of Medicine and Dentistry, 20/1, ul. Delegatskaya, Moscow, 127473, Russia.

Received August 22, 2023. Revised September 12, 2023. Accepted December 19, 2023.

The surface roughness of coatings has a significant impact on their functional properties and efficiency. We present the results of studying the effect of the main technological parameters on the roughness of chemical coatings with Ni – P and Ni – Cu – P alloys. The key factors affecting the roughness of coatings were determined by the Taguchi method. Parameters of the coating process were varied in the experiments: concentration of components in solution, pH, temperature, and the time of deposition. It is found that the surface roughness increases linearly with the thickness of coatings. The concentration of sodium hypophosphite and pH value have the greatest influence on the development of roughness. It is shown that the lowest roughness is observed at concentrations of sodium hypophosphite and copper salt 0.358 and 0.0012 mol/liter, pH 5.8 and temperature 90 °C. The rate of the surface roughness development for Ni – P and Ni – Cu – P coatings under optimal conditions is 0.68 and 0.97 %/μm (before optimization — 6.72 %/μm). The obtained results can be used to improve the methodology for reducing the roughness of coatings with Ni – P and Ni – Cu – P alloys and, accordingly, to improve the functionality, wear resistance and quality of coatings.

Keywords: chemical deposition; Ni – P and Ni – Cu – P coatings; roughness; optimization; Taguchi method.

Введение

Покрyтия сплавом Ni – P благодаря своим механическим, физическим, электрическим свойствам, а также стойкости к коррозии и износу широко применяют в машино-, автомобиле- и судостроении, аэрокосмической отрасли, химической, электротехнической, электронной, горнодобывающей, нефтяной и газовой промышленности и др. [1].

Осаждение покрытий трехкомпонентными сплавами Ni – M – P (M = Co, Fe, Mo, W, Sn, Cu, Ag и др.) — наиболее эффективный метод изменения химических и физических свойств покрытия [2]. Так, покрытия тройным сплавом Ni – W – P по твердости, износостойкости и термической стабильности превосходят бинарные Ni – P-осадки [2, 3]. Тройной сплав Ni – Sn – P с низким содержанием Sn обладает повышенной коррозионной стойкостью и термической стабильностью [4, 5]. Сплав Ni – Ag – P характеризуется повышенной износостойкостью и теплопроводностью [6]. Осаждение покрытий сплавом Ni – Cu – P улучшает их гладкость, яркость, коррозионную стойкость, твердость и износостойкость [4, 7 – 9].

Важное значение для использования покрытий имеет шероховатость поверхности. Пониженная шероховатость обеспечивает лучший контакт, что повышает эффективность теплопередачи, уменьшает время прирабатываемости поверхностей, уменьшает коэффициент трения и величину износа, снижает контактное сопротивление. От шероховатости и морфологии поверхности зависит пористость химических покрытий Ni – P [10 – 12]. Установлено, что шероховатость покрытий увеличивается с ростом шероховатости поверхности подложки [13]. Кроме того, нанесение Ni – P-покрытия повторяет профиль поверхности подложки, но не заполняет промежутки между неровностями поверхности [14].

Для оптимизации параметров шероховатости Ni – P-покрытий можно использовать метод Тагучи. Выявлено, что концентрации гипофосфита натрия в диапазоне 10 – 24 г/л и ионов никеля в диапазоне концентраций смеси сульфата и хлорида никеля (1:1) 30 – 50 г/л оказывают значительное влияние на параметры шероховатости [15]. В меньшей степени влияет температура раствора. Отметим, что покрытия с наименьшей шероховатостью получены при концентрациях гипофосфита натрия и сульфата + хлорида никеля (1:1) 17 и 30 г/л.

Исследование шероховатости покрытий при осаждении тройного сплава Ni – Ag – P показало, что введение ионов серебра до 5 – 7 мг/л уменьшает шероховатость покрытий, а дальнейшее увеличение концентрации вызывает ее быстрый рост [6]. Однако в данном случае осаждение покрытий проводилось при постоянной продолжительности обработки, но при различных значениях других технологических параметров (состава раствора, температуры), что должно формировать покрытия различной толщины. Следовательно, полученные результаты носят дискуссионный характер и не позволяют надежно установить влияние технологических параметров на развитие шероховатости покрытий.

Цель работы — исследование влияния основных технологических параметров (концентрации ионов гипофосфита и меди, pH, температуры) на шероховатость покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P.

Материалы, методика, оборудование

Осаждение покрытий. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а., в качестве материала подложки для нанесения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P — образцы размером 20 × 20 × 1 мм из коррозионно-стойкой в горячей азотной кислоте (1:1) нержавеющей стали 20X13N4Г9 (состав стали, % масс.: Fe — 73,2;

Cr — 14,2; Mn — 8,6; Si — 1,8; Ni — 1,1; Cu — 0,8; S — <0,02; C — 0,15 – 0,3; P — <0,05 (химический состав определен экспериментально методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа)).

В табл. 1 приведены данные о процедурах предварительной обработки подложки и нанесения покрытий, на рис. 1 представлена диаграмма изменения шероховатости образцов после различных этапов механической обработки (шлифования и полировки).

Состав раствора и условия осаждения для нанесения покрытий выбраны в соответствии с данными для глицинатно-сукцинатного раствора [16, 17]. Наиболее важные параметры (концентрации гипофосфита натрия и сульфата меди, pH, температура) варьировали, другие поддерживали постоянными при нанесении покрытия.

В табл. 2 приведены состав раствора и условия химического осаждения покрытий. Начальное значение pH раствора устанавливали добавлением 20 %-ного раствора H_2SO_4 или NaOH. Осаждение покрытий проводили в термостатируемом (± 1 °C) стакане (объем — 250 мл, удельная загрузка — 0,27 – 0,30 dm^2/l).

Измерение шероховатости. Шероховатость поверхности (R_z , R_a) определяли с помощью портативного профилометра TIME TR100 (Китай) (длина среза — 0,8 мм, скорость перемещения — 1 мм/с, длина трассы сканирования — 6 мм). Измерение шероховатости стальной основы и покрытий повторяли по 5 – 7 раз и находили

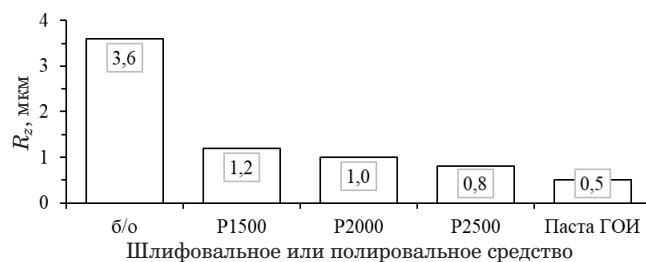


Рис. 1. Диаграмма изменения шероховатости поверхности R_z на различных этапах шлифования и полирования

Fig. 1. Diagram of changes in the surface roughness R_z at different stages of grinding and polishing

медианное значение. Поскольку шероховатость исходных образцов была различна, а также учитывая, что $R_z \approx kR_a$, то в качестве характеристики шероховатости использовали относительную величину

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{100(R_z - R_z^0)}{R_z^0} \approx \frac{100(R_a - R_a^0)}{R_a^0}.$$

Для каждого эксперимента проводили не менее четырех определений $\Delta R/R$ и затем находили медианное значение, которое использовали для построения математических моделей и оптимизации условий осаждения покрытий с наименьшей шероховатостью.

Для нанесения покрытия использовали образцы, R_z которых находилась в пределах 0,5 – 1,5 мкм.

Таблица 1. Процедуры предварительной подготовки образцов и химического осаждения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P

Table 1. Procedures of preliminary sample preparation and chemical deposition of Ni – P and Ni – Cu – P alloy coatings

Процедура	Условия
Шлифование и полирование	Наждачная бумага на основе карбида кремния (P1000, P1200, P1500, P2000), паста ГОИ (Cr_2O_3), «венская известь»
Промывка	Дистиллированная вода (5 мин), ультразвук
Сушка	Комнатная температура
Обезжиривание	CCl_4 (5 мин), ацетон (5 мин), комнатная температура, ультразвук
Промывка	Дистиллированная вода (5 мин), комнатная температура, ультразвук
Щелочное обезжиривание	Щелочной раствор (г/л: NaOH — 40, Na_2CO_3 — 20, Na_3PO_4 — 40, Na_2SiO_3 — 4), 70 – 80 °C (10 мин), ультразвук
Промывка	Дистиллированная вода (5 мин) дважды, комнатная температура, ультразвук
Сушка	85 – 90 °C
Определение массы образца без покрытия	Комнатная температура
Химическое осаждение покрытий	(80 – 90) \pm 1 °C, pH 5,0 – 6,0
Промывка	Дистиллированная вода (1 мин) дважды, ультразвук (5 мин), комнатная температура
Промывка	Этанол — ацетон (1:1), 1 мин
Сушка	85 – 90 °C
Определение массы образца с покрытием	Комнатная температура

Таблица 2. Состав раствора и условия для осаждения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P**Table 2.** Composition of the solution and conditions for the deposition of Ni – P and Ni – Cu – P alloy coatings

Компоненты	Состав раствора		Условия осаждения покрытий		
	Концентрация		pH	Температура, °C	Время осаждения, мин
моль/л	г/л				
NiSO ₄ · 7H ₂ O	0,12	33,6	5,2 – 6,4	80 – 90	30 – 100
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0,18 – 0,36	19 – 38			
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0 – 0,0024	0 – 0,6			
HGly	0,30	31,4			
H ₂ Succ	0,20	23,6			
Pb(Ac) ₂ · 2H ₂ O	10 ⁻⁵				

Таблица 3. Управляемые факторы и их уровни**Table 3.** Controlled factors and their levels

Управляемые факторы	Единицы измерения	Уровень		
		1	2	3
Концентрация NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O (A)	моль/л	0,179	0,269	0,358
	г/л	19	28,5	38
Концентрация CuSO ₄ · 5H ₂ O (B)	моль/л	0	0,0012	0,0024
	г/л	0	0,3	0,6
pH (C)		5,2	5,8	6,4
Температура (D)	°C	80	85	90

Химический состав, плотность и толщина покрытий. Химический состав покрытий определяли фотометрическим методом (фосфор в форме фосфорно-ванадиево-молибденовой гетерополикислоты [18], медь в форме комплекса с красителем пикрамин-эпсилон [19]) после полного растворения покрытия в растворе азотной кислоты (1:1).

Плотность покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P находили по уравнению

$$\rho_{NiP} = 8,75 - 0,0833w(P),$$

полученному по данным стандарта ASTM B733-15.

На основе массы покрытия, его плотности, площади образца и продолжительности осаждения рассчитывали толщину d (мкм) и скорость осаждения r (мкм/ч) покрытий.

Планирование эксперимента. Планирование эксперимента, основанное на математических методах и статистическом анализе данных, позволяет определить/контролировать переменные, которые могут влиять на его результаты, и исключить нежелательные факторы. Это дает возможность получить максимально точные результаты при минимальном количестве испытаний [20 – 22].

Для статистического анализа, позволяющего определить значимые переменные в развитии

шероховатости покрытий и оптимизировать технологические параметры, применяли метод планирования экспериментов Тагучи [23, 24]. Метод основан на экспериментах с ортогональной матрицей, обеспечивающей значительно меньшую дисперсию результатов при оптимальной настройке параметров управления технологическим процессом. В такой матрице все параметры варьируются для одновременного учета их прямого воздействия и взаимодействий, влияющих на выходную характеристику.

Для факторов, варьируемых на трех уровнях (табл. 3), выбрали ортогональную матрицу, приведенную в табл. 4.

В методе Тагучи используют статистический показатель — отношение сигнал/шум S/N , представляющее собой логарифмическую функцию желаемого выходного сигнала. Показатель служит в качестве целевой функции для оптимизации и традиционно измеряется в децибелах. Соотношение S/N учитывает среднее значение и вариабельность и определяется как отношение среднего значения (сигнала) к стандартному отклонению (шуму).

Соотношение S/N зависит от качественных характеристик оптимизируемого продукта (тех-

Таблица 4. Ортогональная матрица планирования испытаний, дополненная экспериментами в центре плана

Table 4. Orthogonal test planning matrix, supplemented with experiments in the center of the plan

№	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1
0	2	2	2	2

нологического процесса). Применяют следующие категории S/N :

$$(S/N)_{LB} = -10 \lg \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) -$$

чем ниже, тем лучше;

$$(S/N)_{HB} = -10 \lg \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) -$$

чем выше, тем лучше;

$$(S/N)_{NB} = 10 \lg \frac{\bar{y}^2}{s^2}, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i,$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 -$$

номинально лучший.

Здесь y_i , n , s^2 — результат, количество повторений и дисперсия в i -м эксперименте.

С помощью S/N можно прогнозировать оптимальное сочетание факторов процесса, которое максимизирует соответствующее соотношение сигнал/шум. В случае минимизации шероховатости необходимо использовать категорию LB (чем ниже, тем лучше).

Обсуждение результатов

Установлено, что R_a подложки и покрытия при химическом никелировании часто практически идентичны [13, 14]. Показано также, что существует переходная шероховатость подложки, при которой шероховатость покрытий и основы неидентичны [14].

Предполагается, что покрытие не нарушает морфологию поверхности подложки, однако осажденные покрытия нередко имеют сфероидаль-

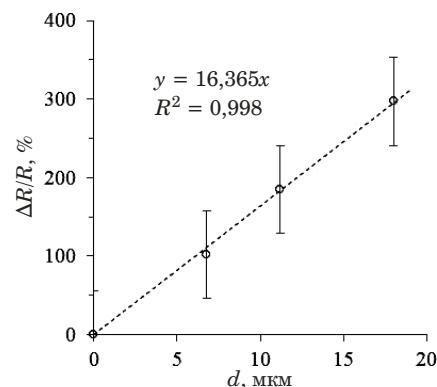


Рис. 2. Зависимость относительного показателя шероховатости $\Delta R/R$ от толщины получаемого покрытия d

Fig. 2. Dependence of the relative roughness index $\Delta R/R$ on the thickness of the obtained coating (d)

ный характер поверхности. При нанесении покрытий на их поверхности в течение некоторого времени могут задерживаться пузырьки выделяющегося водорода, включаться компоненты раствора или образовавшиеся в объеме раствора продукты реакций, в том числе субмикронные частицы металлического никеля [25, 26]. Эти факторы должны оказывать влияние на развитие шероховатости покрытий с увеличением их толщины.

На рис. 2 представлена зависимость относительного показателя шероховатости от толщины получаемого покрытия. Видно, что шероховатость прямо пропорционально меняется в зависимости от толщины покрытия.

С увеличением продолжительности осаждения и, соответственно, толщины покрытия на поверхности накапливаются различные дефекты, что приводит к росту шероховатости покрытий. Для ранжирования значимости факторов, влияющих на шероховатость покрытий, и оптимизации процесса химического осаждения покрытий для достижения минимальной шероховатости целесообразно использовать величину $(\Delta R/R)/d$, характеризующую относительную скорость изменения шероховатости с ростом толщины покрытия (среднее изменение шероховатости в расчете на 1 мкм покрытия).

Анализ отношения сигнал/шум. В табл. 5 приведены экспериментальные результаты определения химического состава и скорости осаждения покрытий, основного параметра оптимизации $(\Delta R/R)/d$ и соответствующие соотношения S/N .

Поскольку экспериментальная схема ортогональна, можно выделить влияние каждого параметра при нанесении покрытия на разных уровнях. Например, среднее отношение S/N для фактора A на уровнях 1 – 3 рассчитывали путем усреднения S/N или экспериментов 1 – 3, 4 – 6 и

Таблица 5. Результаты определения химического состава (w_P , w_{Cu}), скорости осаждения покрытий (r), основного параметра оптимизации ($(\Delta R/R)/d$) и соответствующих соотношений S/N

Table 5. Results of determining the chemical composition (w_P , w_{Cu}), coating deposition rate (r), the main optimization parameter ($(\Delta R/R)/d$), and the corresponding S/N ratio

№	w_P , % масс.	w_{Cu} , % масс.	r , мкм/ч	$(\Delta R/R)/d$, %/мкм	S/N , дБ
1	4,58	0,00	8,87	10,15	-20,13
2	4,39	6,77	12,64	4,22	-12,51
3	2,72	8,86	13,39	13,22	-22,42
4	3,81	0,00	24,77	2,50	-7,97
5	3,31	2,91	15,63	7,17	-17,10
6	4,98	4,89	18,93	3,37	-10,55
7	4,21	0,00	21,82	9,18	-19,25
8	5,60	2,08	22,81	1,05	-0,44
9	5,03	2,84	17,21	0,93	0,63
0	3,86	2,10	18,32	6,72	-16,54

Таблица 6. Среднее значение S/N по уровням факторов и ранги

Table 6. The average value of S/N by factor levels and ranks

Показатель		A	B	C	D
Уровень	1	-18,35	-15,78	-10,37	-12,20
	2	-11,87	-10,02	-6,61	-14,10
	3	-6,35	-10,78	-19,59	-10,28
Δ (max – min)		12,00	5,00	12,98	3,82
Ранг		2	3	1	4
Общее среднее S/N		-12,19			

7–9 соответственно. Среднее S/N для каждого уровня других факторов вычисляли аналогичным образом.

Среднее значение S/N для каждого уровня факторов A, B, C и D и для всех девяти испытаний, а также ранги, основанные на дельта-статистике (оценивает разность между самым высоким и самым низким средними значениями для каждого фактора, которые сравнивают относительную величину эффектов), приведены в табл. 6 (ранг 1 присваивается фактору с самым высоким значением дельта, ранг 2 — второму по величине значению дельта и т.д.).

Зависимости параметра оптимизации и отношения сигнал/шум от уровней управляемых факторов (основной эффект) приведены на рис. 3, на рис. 4 — взаимодействие между исследуемыми факторами. Отметим, что если линия для определенного фактора на графике основного эффекта близка к горизонтальной, то этот фактор не оказывает существенного влияния. Фактор, для которого линия имеет наибольший наклон, будет наиболее значимым.

Получили, что фактор C (рН, ранг 1) оказывает значительное влияние на развитие шерохо-

ватости поверхности покрытий (для оптимальных условий рН раствора должно составлять 5,8). Фактор A (концентрация гипофосфита натрия, ранг 2) также существенно влияет на шероховатость: с ростом концентрации гипофосфита натрия развитие шероховатости покрытий уменьшается, что, вероятно, связано с увеличением содержания фосфора в покрытии и переходом к смеси аморфной и микрокристаллической фаз или полностью к аморфному состоянию сплава [27]. Фактор B (концентрация сульфата меди, ранг 3) оказывает меньшее влияние на развитие шероховатости. Тем не менее уменьшение шероховатости наблюдается при концентрации сульфата меди 0,0012 моль/л (0,3 г/л). Фактор D (температура раствора, ранг 4) в наименьшей степени влияет на шероховатость покрытия.

Изменение хода или пересечение линий на графиках взаимодействия (см. рис. 4) характеризует сильное взаимодействие факторов. Установили, что существует значительное взаимодействие между факторами A и B, B и C, D и A, D и B, D и C. В то же время взаимодействие между A и C можно считать умеренным.

Таким образом, факторы A (концентрация гипофосфита натрия), B (концентрация сульфата меди) и C (рН раствора) в наибольшей степени влияют на развитие шероховатости покрытий. При этом оптимальную комбинацию факторов можно представить как A3B2C2D3.

Дисперсионный анализ. Основная цель дисперсионного анализа — выделить область вариаций, вызванных каждым фактором, относительно общей вариации, наблюдаемой в результатах, а также выяснить процентный вклад факторов в управление шероховатостью покрытий. Вклад рассчитывали путем деления суммы квадратов между группами каждого фактора на общую сумму квадратов. Результаты представлены в

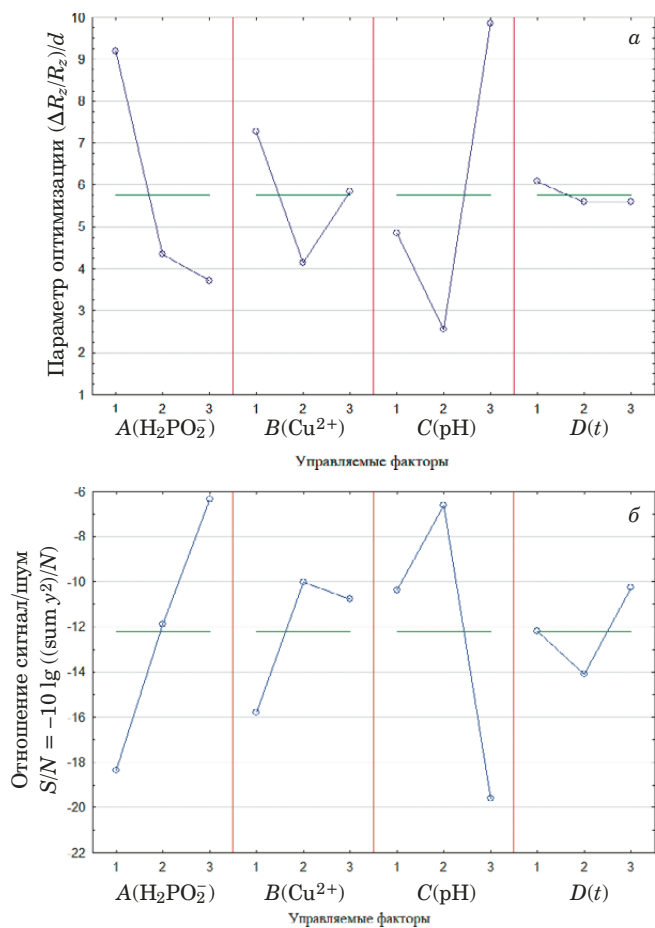


Рис. 3. Зависимости параметра оптимизации $(\Delta R_2/R_2)/d$ (а) и отношения сигнал/шум S/N (б) от уровней управляемых факторов

Fig. 3. Dependences of the optimization parameter $(\Delta R_2/R_2)/d$ (a) and signal-to-noise ratio S/N (b) on the levels of controlled factors

табл. 7. Видно, что влияние факторов А и С на развитие шероховатости покрытий максимально. Вклад фактора В можно считать умеренным. Влияние фактора D в пределах экспериментального диапазона ничтожно.

Подтверждающий тест. С использованием найденной оптимальной комбинации уровней исследуемых факторов проводили проверочный тест улучшения эксплуатационных характеристик покрытий. Покрытие сплавом Ni – Cu – P

Таблица 7. Результаты дисперсионного анализа для S/N
Table 7. ANOVA results for S/N

Фактор	Степени свободы	Сумма квадратов между группами	Дисперсия между средними группами	Вклад	Ранг
A	2	216,5755	108,2877	38,3	2
B	2	58,8567	29,4283	10,4	3
C	2	267,9132	133,9566	47,4	1
D	2	22,0747	11,0374	3,9	4
Всего	8	565,4201	70,6776	100,0	

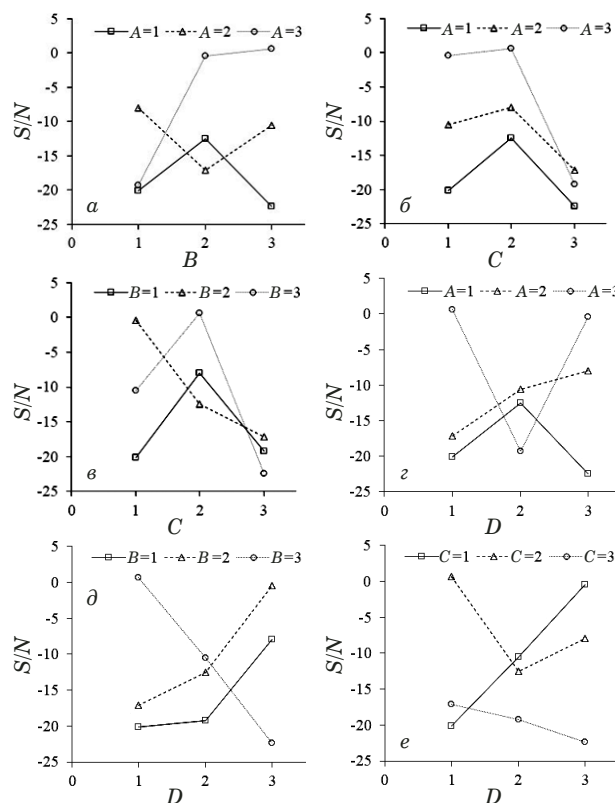


Рис. 4. Изменения S/N при взаимодействии факторов В и А (а), С и А (б), С и В (в), D и А (г), D и В (д), D и С (е)

Fig. 4. Changes in S/N during the interaction of factors B and A (a), C and A (b), C and B (c), D and A (d), D and B (e), D and C (f)

формировалось в условиях, соответствующих сочетанию факторов А3В2С2D3. Скорость осаждения составляла 29 мкм/ч, содержание фосфора и меди в покрытии — 4,9 и 2,2 % масс.

Расчетное соотношение S/N в оптимальных условиях с использованием предполагаемого оптимального уровня технологических факторов вычисляли следующим образом:

$$(S/N)_{opt} = (S/N)_m + \sum_{i=1}^k [(S/N)_i - (S/N)_m],$$

где $(S/N)_m$ — общее среднее соотношение S/N ; $(S/N)_i$ — среднее соотношение S/N на оптималь-

Таблица 8. Результаты подтверждающего эксперимента**Table 8.** Results of the confirmation test

Характеристика покрытия	Начальные (A2B2C2D2)	Условия	
		Прогноз	Оптимальные (A3B2C2D3) Эксперимент
$\Delta R_z/R_z, \%$	123		28,6
$d, \text{мкм}$	18,3		29,4
$(\Delta R_z/R_z)/d, \%/ \text{мкм}$	6,72	0,68	0,97
$S/N, \text{дБ}$	-16,55	3,32	0,26
Улучшение соотношения сигнал/шум (S/N)		19,87	16,81

ном уровне i -го фактора тестирования; k — количество исследуемых факторов.

В табл. 8 приведены расчетные и фактические оценки величины S/N в условиях использования оптимальной комбинации факторов.

Ожидаемое улучшение соотношения сигнал/шум составило 19,87 дБ. Экспериментальное улучшение соотношения S/N — 16,81 дБ, что означает уменьшение шероховатости примерно на 85 % и позволяет расценивать его как значительное улучшение.

На основе $(S/N)_{\text{opt}}$ вычисляли также ожидаемую скорость развития шероховатости поверхности покрытий. Она составила 0,68 %/мкм, что близко к экспериментальному значению (0,97 %/мкм) и значительно (на 85 %) лучше, чем при условиях до оптимизации.

Заключение

Проведенные исследования с использованием метода Тагучи для оптимизации факторов процесса химического нанесения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P показали, что существует возможность значительного снижения шероховатости покрытий. Выявили, что при увеличении толщины покрытия шероховатость линейно возрастает. Для минимизации шероховатости целесообразно использовать параметр $(\Delta R/R)/d$, характеризующий относительную скорость изменения шероховатости с ростом толщины покрытия (среднее изменение шероховатости в расчете на 1 мкм покрытия). Наибольшее влияние на развитие шероховатости покрытий оказывают концентрация гипофосфита натрия (фактор A) и величина pH (фактор C), тогда как концентрация сульфата меди (фактор B) вносит умеренный вклад, а температура электролита (фактор D) на шероховатость практически не влияет. Оптимальные уровни факторов при нанесении покрытий для достижения минимальной шероховатости можно представить в виде A3B2C2D3. Наименьшая шероховатость покрытий соответствует концентрациям гипофосфита натрия и соли меди

0,358 и 0,0012 моль/л, pH 5,8 и температуре 90 °С. Скорость осаждения покрытий в этих условиях составляет 29 мкм/ч (содержание в покрытии фосфора и меди — 4,9 и 2,2 % масс.).

Подтверждающий тест показал улучшение соотношения сигнал/шум до 16,81 дБ, что означает уменьшение шероховатости примерно на 85 %. Ожидаемая и экспериментальная скорости развития шероховатости поверхности покрытий в оптимальных условиях составили 0,68 и 0,97 %/мкм, что значительно лучше, чем до оптимизации (6,72 %/мкм).

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Riedel W. Electroless nickel plating. — Stevenage, Hertfordshire: Finishing Publications, 1991. — 398 p.
- Balaraju J. N., Ezhil Selvi V., William Grips V. K., et al. Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni – P based alloys / Electrochimica Acta. 2006. Vol. 52. P. 1064 – 1074. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.001
- Kundu S., Das S., Sahoo P. Friction and wear behavior of electroless Ni – P – W coating exposed to elevated temperature / Surfaces and Interfaces. 2019. Vol. 14. P. 192 – 207. DOI: 10.1016/j.surfin.2018.12.007
- Georgieva J., Armyanov S. Electroless deposition and some properties of Ni – Cu – P and Ni – Sn – P coatings / Journal of Solid State Electrochemistry. 2007. Vol. 11. P. 869 – 876. DOI: 10.1007/s10008-007-0276-6
- Popoola A. P. I., Loto C. A., Osifuye C. O., et al. Corrosion and wear properties of Ni-Sn-P ternary deposits on mild steel via electroless method / Alexandria Engineering Journal. 2016. Vol. 55. P. 2901 – 2908. DOI: 10.1016/j.aej.2016.06.018
- Nur Ariffah M. S., Nurulakmal M. S., Anasyida A. S., et al. Surface roughness, wear and thermal conductivity of ternary electroless Ni – Ag – P coating on copper substrate / Mater. Res. Express. 2020. Vol. 7. N 2. DOI: 10.1088/2053-1591/ab71c4

7. Гокжаев М. Б., Моргунов А. В., Скопинцев В. Д. Оптимизация состава раствора для получения никель-медь-фосфорных покрытий / Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1461 – 1463.
8. Виокуров Е. Г., Моргунов А. В., Скопинцев В. Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью / Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 859. DOI: 10.7868/S0002337X15070192
9. Виокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., Моргунов А. В. и др. Осаждение химических покрытий никель – фосфор и никель – фосфор – медь из глицинатных растворов / Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 3. С. 40 – 46.
10. Deng H., Moller P. Effects of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings / Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1993. Vol. 71. P. 142 – 147.
11. Beer C. F. Improving the corrosion resistance of electroless nickel deposits / Surface Technology. 1981. Vol. 12. N 1. P. 89 – 92. DOI: 10.1016/0376-4583(81)90139-4
12. Deng H., Moller P. Effects of Pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings / Plating and Surface Finishing. 1994. Vol. 81. P. 73 – 77.
13. Ernst P., Wadsworth I., Marshall G. Porosity of electroless nickel coatings investigated using different porosity tests and their application / Transactions of the IMF. 1997. Vol. 75. N 5. P. 194 – 199. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871171
14. Taheri V., Oguocha I., Yannacopoulos S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings / Wear. 2001. Vol. 249. P. 389 – 396. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00539-7
15. Sahoo P. Optimization of electroless Ni – P coatings based on multiple roughness characteristics / Surface and Interface Analysis. 2008. Vol. 40. N 12. P. 1552 – 1561.
16. Виокуров Е. Г., Гридчин С. Н., Мухаметова Г. М. и др. Протонированный комплекс бис-глицин никеля — эффективный прекурсор для химического осаждения сплава никель — фосфор / Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 5. С. 567 – 577. DOI: 10.31857/S0040357121040163
17. Мухаметова Г. М., Виокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф. и др. Многокритериальная оптимизация состава раствора комплексных соединений никеля с глицином и янтарной кислотой для химического осаждения сплава Ni – P / Известия вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 5. С. 88 – 97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359
18. Шарло Г. Методы неорганической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1965. — 866 с.
19. Дедков Ю. М., Колузанова В. П., Киракоян А. К. Спектрофотометрическое определения меди с пикрамино-эпсилон / Журнал аналитической химии. 1970. Т. 25. № 8. С. 1482 – 1487.
20. Ермаков С. М., Семенчиков Д. Н. О методах оптимизации в задачах планирования эксперимента / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. С. 72 – 77. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-72-77
21. Григорьев Ю. Д. Q-оптимальные и близкие к ним планы эксперимента для полиномиальной регрессии на отрезке / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 5. С. 65 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-5-65-72
22. Орлов А. И. Метод статистических испытаний в прикладной статистике / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 5. С. 67 – 79. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-67-79
23. Taguchi G. Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes. — Tokyo: Asian Productivity Organization, 1990. — 191 p.
24. Ross P. J. Taguchi techniques for quality engineering. 2nd ed. — New York: McGraw-Hill Professional, 1995. — 329 p.
25. Петухов И. В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni – P покрытий / Электрохимия. 2008. Т. 44. № 2. С. 161 – 172.
26. Петухов И. В., Семенова В. В., Медведева Н. А. и др. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni – P покрытий / Вестник Пермского университета. Химия. 2011. № 3. С. 47 – 56.
27. Biswas A., Das S., Sahoo P. Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni – (high)P coating / Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 328. P. 102 – 114. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.043

REFERENCES

1. Riedel W. Electroless nickel plating. — Stevenage, Hertfordshire: Finishing Publications, 1991. — 398 p.
2. Balaraju J. N., Ezhil Selvi V., William Grips V. K., et al. Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni – P based alloys / Electrochimica Acta. 2006. Vol. 52. P. 1064 – 1074. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.001
3. Kundu S., Das S., Sahoo P. Friction and wear behavior of electroless Ni – P – W coating exposed to elevated temperature / Surfaces and Interfaces. 2019. Vol. 14. P. 192 – 207. DOI: 10.1016/j.surfin.2018.12.007
4. Georgieva J., Armanov S. Electroless deposition and some properties of Ni – Cu – P and Ni – Sn – P coatings / Journal of Solid State Electrochemistry. 2007. Vol. 11. P. 869 – 876. DOI: 10.1007/s10008-007-0276-6
5. Popoola A. P. I., Loto C. A., Osifuye C. O., et al. Corrosion and wear properties of Ni-Sn-P ternary deposits on mild steel via electroless method / Alexandria Engineering Journal. 2016. Vol. 55. P. 2901 – 2908. DOI: 10.1016/j.aej.2016.06.018
6. Nur Ariffah M. S., Nurulakmal M. S., Anasyida A. S., et al. Surface roughness, wear and thermal conductivity of ternary electroless Ni – Ag – P coating on copper substrate / Mater. Res. Express. 2020. Vol. 7. N 2. DOI: 10.1088/2053-1591/ab71c4
7. Gokzhaev M. B., Morgunov A. V., Skopintsev V. D. Optimizing solution composition for the chemical deposition of nickel-copper-phosphorus alloys / Inorganic Materials. 2008. Vol. 44. N 12. P. 1319 – 1321. DOI: 10.1134/S0020168508120108
8. Vinokurov E. G., Morgunov A. V., Skopintsev V. D. Compositional optimization of chemical copper-doped nickel-phosphorus coatings / Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. N 8. P. 788 – 792. DOI: 10.1134/S0020168515070195
9. Vinokurov E. G., Zhigunov F. N., Morgunov A. V., et al. Deposition of nickel-phosphorus and nickel-phosphorus-copper chemical coatings from glycinate solutions / Galvanotekhn. Obrab. Poverkhn. 2015. Vol. 23. N 3. P. 40 – 46 [in Russian].
10. Deng H., Moller P. Effects of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings / Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1993. Vol. 71. P. 142 – 147.
11. Beer C. F. Improving the corrosion resistance of electroless nickel deposits / Surface Technology. 1981. Vol. 12. N 1. P. 89 – 92. DOI: 10.1016/0376-4583(81)90139-4
12. Deng H., Moller P. Effects of Pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings / Plating and Surface Finishing. 1994. Vol. 81. P. 73 – 77.
13. Ernst P., Wadsworth I., Marshall G. Porosity of electroless nickel coatings investigated using different porosity tests and their application / Transactions of the IMF. 1997. Vol. 75. N 5. P. 194 – 199. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871171
14. Taheri V., Oguocha I., Yannacopoulos S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings / Wear. 2001. Vol. 249. P. 389 – 396. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00539-7
15. Sahoo P. Optimization of electroless Ni – P coatings based on multiple roughness characteristics / Surface and Interface Analysis. 2008. Vol. 40. N 12. P. 1552 – 1561.
16. Vinokurov E. G., Gridchin S. N., Mukhametova G. M., et al. Protonated nickel bis-glycine chelate: effective precursor for electroless deposition of nickel – phosphorus alloy / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Vol. 55. N 5. P. 870 – 879. DOI: 10.1134/S0040579521040345
17. Mukhametova G. M., Vinokurov E. G., Burukhina T. F., et al. Multicriteria optimization of the composition of a solu-

- tion of complex nickel compounds with glycine and succinic acid for chemical deposition of Ni – P alloy / *Izv. Vuzov*. 2021. Vol. 64. N 5. P. 88 – 97 [in Russian]. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359
18. **Sharlo G.** Methods of inorganic chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. — Moscow: Khimiya, 1965. — 866 p. [in Russian].
 19. **Dedkov Yu. M., Koluzanova V. P., Kirakoyan A. K.** Spectrophotometric determination of copper with picramine-epsilon / *Journal of Analytical Chemistry*. 1970. Vol. 25. N 8. P. 1482 – 1487 [in Russian].
 20. **Ermakov S. M., Semenchikov D. N.** On optimization methods in the problems of experiment design / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 1. P. 72 – 77 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-72-77
 21. **Grigoriev Yu. D.** Q-optimal experimental designs and close to them experimental designs for polynomial regression on the interval / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 5. P. 65 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-5-65-72
 22. **Orlov A. I.** Statistical simulations method in applied statistics / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 5. P. 67 – 79 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-67-79
 23. **Taguchi G.** Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes. — Tokyo: Asian Productivity Organization, 1990. — 191 p.
 24. **Ross P. J.** Taguchi techniques for quality engineering. 2nd ed. — New York: McGraw-Hill Professional, 1995. — 329 p.
 25. **Petukhov I. V.** Effect of concentration of chemical nickel plating solution components on topography and microrelief of Ni – P coatings / *Élektrokhiimiya*. 2008. Vol. 44. N 2. P. 161 – 172 [in Russian].
 26. **Petukhov I. V., Semenova V. V., Medvedeva N. A., et al.** Effect of deposition time on the processes of Ni – P coatings formation / *Vestn. Perm. Univ.* 2011. N 3. P. 47 – 56 [in Russian].
 27. **Biswas A., Das S., Sahoo P.** Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni – (high)P coating / *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 328. P. 102 – 114. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.043

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-39-46>

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ h-BN, НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31

© Александр Ларионович Желудкевич^{1*}, Сергей Александрович Карпушенков^{1,2*}, Лариса Степановна Карпушенкова^{1,2}, Александра Владимировна Коновалова¹, Олег Владимирович Игнатенко¹, Татьяна Васильевна Шёлковая¹

¹ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 19; *e-mail: zheludkevich27@gmail.com

² Белорусский государственный университет, Республика Беларусь, 220030, г. Минск, пр-т Независимости, д. 4; *e-mail: karpushenkov@bsu.by

Статья поступила 12 сентября 2023 г. Поступила после доработки 16 сентября 2023 г. Принята к публикации 20 декабря 2023 г.

Существенный недостаток сплавов на основе магния, широко применяемых в промышленности, — низкая износостойкость. В работе представлены результаты плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) для получения покрытий с большей износостойкостью на поверхности магниевого сплава AZ31. ПЭО проводили в водно-щелочном фосфатном электролите с добавлением порошка частиц гексагонального нитрида бора (h-BN). Метод ПЭО — один из наиболее перспективных для поверхностной обработки магниевых сплавов, так как оксидирование проводится в щелочных алюминатных, силикатных или фосфатных электролитах с различными функциональными добавками. Добавка нанокристаллического порошка гексагонального h-BN в виде суспензии в объем электролита не оказывает влияния на электрические параметры ПЭО, а частицы h-BN инкорпорируются в структуру формируемого композитного покрытия, повышая его износостойкость. Показано, что получаемые покрытия обладают типичным для ПЭО рельефом с развитой морфологией и пористостью, которые меняются в зависимости от времени оксидирования. При этом инкорпорирование частиц h-BN в покрытие происходит по инертному механизму, поскольку они не претерпевают химических превращений с образованием новых фаз. Композиционные покрытия, полученные на поверхности магниевого сплава AZ31 методом ПЭО, состоят из кристаллических фаз MgO и Mg₃(PO₄)₂ независимо от добавления в электролит частиц h-BN. Износостойкость покрытий в сравнении с необработанным сплавом выше в 6–8 раз. Полученные результаты могут быть использованы при получении ПЭО-покрытий с повышенной износостойкостью и применении их в различных отраслях экономики.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование; композиционное покрытие; магниевый сплав AZ31; гексагональный нитрид бора; износостойкость.

STUDY OF THE WEAR RESISTANCE OF COMPOSITE COATINGS MODIFIED WITH h-BN PARTICLES ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY

© Aliaksandr L. Zheludkevich,^{1*} Sergey A. Karpushenkov,^{1,2*} Larisa S. Karpushenkava,^{1,2} Alexandra V. Konovalova,¹ Oleg V. Ignatenko,¹ Tatsiana V. Shoukavaya¹

¹ Scientific and Practical Material Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki vul. 19, Minsk, 220072, Republic of Belarus; *e-mail: zheludkevich27@gmail.com

² Belarusian State University, Nezavisimosti prosp. 4, Minsk, 220030, Republic of Belarus; *e-mail: karpushenkov@bsu.by

Received September 12, 2023. Revised September 16, 2023. Accepted December 20, 2023.

A low wear resistance is a significant disadvantage of magnesium-based alloys widely used in industry. The results of plasma electrolytic oxidation (PEO) carried out in an aqueous-alkaline phosphate electrolyte with the addition of hexagonal boron nitride (h-BN) powder to obtain coatings with greater wear resistance on the surface of AZ31 magnesium alloy are presented. The PEO method is one of the most promising for surface treatment of magnesium alloys, since oxidation is carried out in alkaline aluminate, silicate or phosphate electrolytes with various functional additives. The addition of nanocrystalline hexagonal h-BN powder in the form of a suspension into the electrolyte volume does not affect the electrical

parameters of PEO, and h-BN particles are incorporated into the structure of the formed composite coating, increasing the wear resistance. It is shown that the resulting coatings have a relief typical of PEO with developed morphology and porosity, which change depending on the oxidation time. In this case, the incorporation of h-BN particles into the coating occurs by an inert mechanism, since they do not undergo chemical transformations with the formation of new phases. Composite coatings obtained on the surface of the AZ31 magnesium alloy by the PEO method consist of crystalline phases of MgO and $Mg_3(PO_4)_2$, regardless of the addition of h-BN particles to the electrolyte. The wear resistance of coatings is 6–8 times higher compared to the untreated alloy. The results obtained can be used to produce PEO coatings with increased wear resistance and use them in various sectors of the economy.

Keywords: plasma electrolytic oxidation; composite coating; magnesium alloy AZ31; hexagonal boron nitride; wear resistance.

Введение

Магниевые сплавы благодаря своей низкой плотности, высокой электропроводности, нетоксичности, удельной жесткости и хорошим литейным свойствам широко используют в медицине, автомобилестроении, аэрокосмической отрасли и др. [1]. В промышленности хорошо зарекомендовали себя сплавы магния с цинком (AZ), которые вследствие присутствия цинка обладают высокой пластичностью и прочностью [2]. Основным недостатком таких сплавов — низкая износостойкость и подверженность коррозии, что ограничивает их возможные области применения [2, 3]. Для улучшения износостойкости и стойкости к коррозии поверхность магниевых сплавов покрывают защитными покрытиями, используя методы плазменного напыления, газофазного осаждения, химического и электрохимического конверсионного осаждения, а также анодирования и плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1–10].

При ПЭО синтез покрытий осуществляют в водных экологически безопасных растворах электролитов на основе фосфатов, силикатов и алюминатов [10–14]. Суть метода заключается в том, что на поверхности легких металлов и их сплавов (Al, Mg, Ti и др.), способных формировать оксидную пленку вентильного типа с униполярной проводимостью, при высоких напряжениях оксидирования (300–600 В) создаются условия возникновения кратковременных искровых микрозарядов с высокой температурой внутри. Возникновение искровых зарядов приводит к формированию на поверхности обрабатываемого сплава пористых композитных покрытий, содержащих высокотемпературные оксидные фазы из элементов оксидируемого сплава и компонентов электролита, даже если они находятся в растворе в виде твердых частиц [1, 2, 15].

Использование *in situ* в электролитах твердых нано- или микрочастиц разного типа (порошки TiO_2 , TiN, Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiC, SiO_2) приводит к их внедрению в структуру покрытия во время ПЭО-обработки, что влияет на морфологию, пористость и износостойкость конечного

композитного покрытия [2, 11, 16, 17]. Так, было зафиксировано, что износостойкость, например, титанового сплава повышалась при формировании на его поверхности композитных покрытий с включениями частиц гексагонального нитрида бора в условиях ПЭО-обработки [18, 19].

Цель работы — исследование влияния добавки порошка нанокристаллического гексагонального нитрида бора (h-BN) на морфологию, состав и износостойкость композитных покрытий, полученных в водно-щелочном фосфатном электролите в условиях ПЭО-обработки магниевых сплавов AZ31.

Материалы, методика, оборудование

Образцы для ПЭО-обработки (аноды) размером $30 \times 20 \times 1,5$ мм вырезали из цельного листа магниевых сплавов AZ31 (номинальный состав сплава, % масс.: Al — 3,04, Zn — 1,0, Mn — 0,27, Si — 0,02, Fe — 0,0028, Cu — 0,0008, Mg — остальное). Перед оксидированием образцы механически последовательно зачищали от загрязнений и естественной оксидной пленки шлифовальной бумагой зернистостью 500, 800, 1200 и 2500, протирали этиловым спиртом и сушили на воздухе. В качестве катода использовали стальную пластину. Соотношение площадей катода и анода составляло 15:1.

ПЭО-обработку проводили в стеклянной ячейке объемом 1 л в водном электролите, содержащем 2 г/л KOH и 10 г/л Na_3PO_4 с добавлением 20 г/л порошка h-BN (ТУ У 26.8-00222226-007-2003). Величина pH электролита составляла $13,3 \pm 0,5$. В течение ПЭО-обработки температуру электролита поддерживали на уровне 20 ± 5 °C с помощью постоянного перемешивания и охлаждения ячейки проточной холодной водой. Время оксидирования варьировали от 1 до 20 мин при установленном максимальном напряжении оксидирования 550 В и плотности тока 50 мА/см². Соотношение времени импульсов протекающего тока (включено/выключено) составляло $t_{on}:t_{off} = 1:9$. Для оксидирования использовали лабораторный источник питания постоянного тока EA-PSI 9750-12 2U (EA Electro-Automatic, Ger-

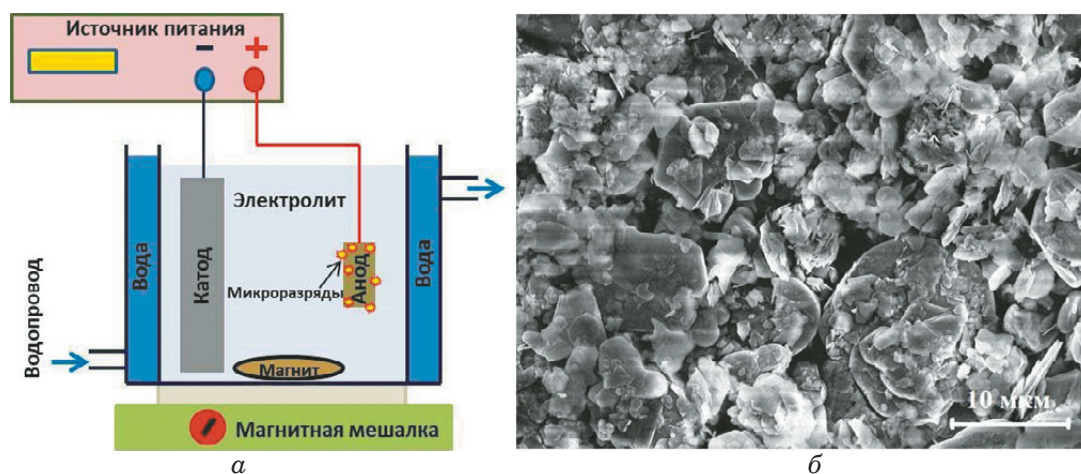


Рис. 1. Схема установки для ПЭО-обработки (а) и частицы порошка h-BN (б)

Fig. 1. Scheme of the installation for PEO processing (a) and h-BN particles (b)

manу), снабженный функцией программного генерирования импульсов тока. Схема установки и вид частиц порошка h-BN приведены на рис. 1.

Морфологию и элементный анализ поверхности и поперечного сечения полученных ПЭО-покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 SB (Чехия), оснащенного приставкой с энергодисперсионным рентгеновским излучением. Для исследования поперечного сечения покрытий образцы сначала заливали эпоксидной смолой, а затем шлифовали. Для окончательной полировки использовали спрей, содержащий алмазные частицы размером 1 мкм.

Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, никелевый фильтр, диапазон сканирования — 10 – 80°, шаг — 0,02°, время выдержки — 2 с).

Износостойкость изучали с помощью осцилляционного триботестера Tribotec AB (Франция). В качестве партнера статического трения при сухом скольжении использовался стальной шарик (сталь марки AISI 52100, диаметр — 6 мм). Во время испытания на износ температуру и относительную влажность в камере триботестера поддерживали на уровне 25 ± 2 °C и 40 ± 2 % соответственно. Прилагаемые нагрузки варьировали от 1 до 9 Н в зависимости от исследуемого образца, чтобы определить максимальное значение нагрузки, при котором покрытие истирается до основания сплава. Для каждого испытания использовали новый стальной шарик, который предварительно очищали этиловым спиртом от возможных загрязнений и сушили сжатым воздухом. Триботестер работал в колебательном режиме (амплитуда колебаний стального шарика (один путь сухого скольжения по поверхности) —

10 мм, скорость скольжения — 5 мм/с) [20]. Время испытания для каждого опыта составляло 2400 с, что соответствовало 12 м пути скольжения шарика (ASTM G 133-02). Диаметр истирания стальных шариков и ширину треков истирания на покрытии определяли с помощью оптического микроскопа ($\times 40$). Полученные данные использовали для расчета скорости износа партнера статического трения с помощью программного обеспечения для триботестера.

Обсуждение результатов

ПЭО-обработку проводили при постоянной плотности тока 50 мА/см². В данных условиях с ростом толщины покрытия увеличивается напряжение окисления. На рис. 2 приведены зависимости напряжения окисления и толщины покрытий от времени ПЭО-обработки в базовом фосфатном электролите и в электролите с добавкой 20 г/л h-BN.

По виду и характеру возникающих микроразрядов на поверхности окислируемого магниевое сплава во время ПЭО-обработки можно выделить следующие стадии формирования композитного покрытия (см. рис. 2): I — стадия обычного анодирования с резким ростом значения напряжения и формированием начального плотного оксидного слоя барьерного типа толщиной 1 – 2 мкм; II — появление свечения и очень мелкого искрения на поверхности (время горения искр определяется несколькими миллисекундами); III — некоторые искры преобразуются в более крупные микроразряды белого цвета, при этом наблюдаются и мелкие искры; IV — крупные микроразряды белого цвета становятся желтыми; V — желтые микроразряды преобразуются в долго горящие (в течение нескольких секунд)

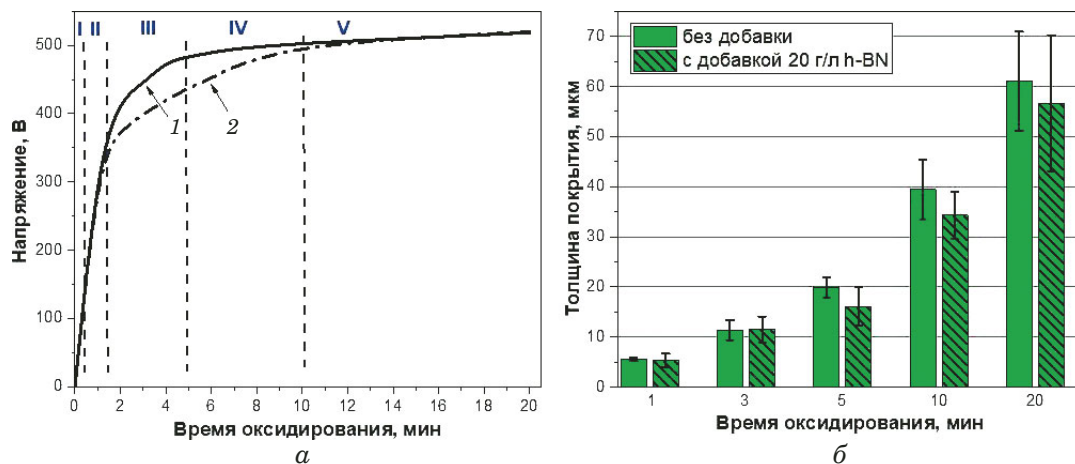


Рис. 2. Зависимости напряжения (а) и толщины покрытия (б) от времени окисливания в электролите с добавкой 20 г/л нанокристаллического порошка h-BN (1) и в базовом фосфатном электролите без добавки (2)

Fig. 2. Dependences of the voltage (a) and the coating thickness (b) on the oxidation time in the electrolyte with the addition of 20 g/liter of h-BN nanocrystalline powder (1) and in the base phosphate electrolyte without any additive (2)

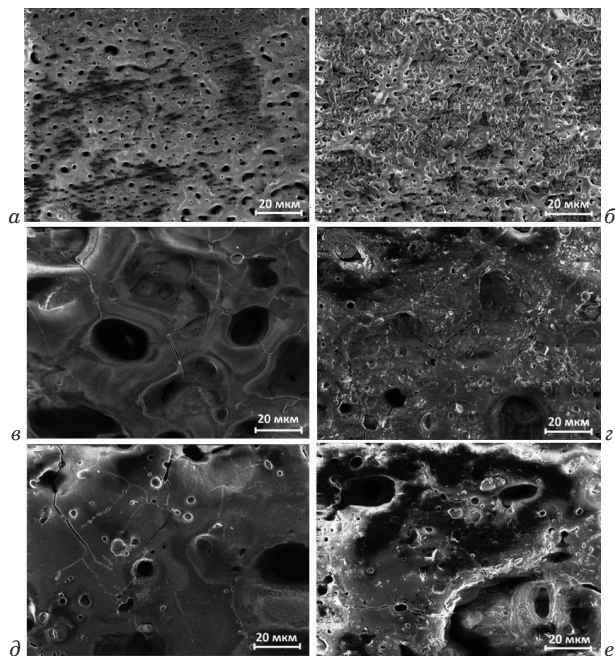


Рис. 3. Морфология поверхности ПЭО-покрытий, полученных без (а, в, д) и с добавкой h-BN (б, г, е) при времени ПЭО-обработки 1 (а, б), 10 (в, г) и 20 мин (д, е)

Fig. 3. Surface morphology of PEO coatings produced without (a, c, e) and with h-BN addition (b, d, f) at a different duration of PEO treatment 1 (a, b), 10 (c, d), and 20 min (e, f)

на одном месте микродуго, при этом количество мелких микроразрядов резко уменьшается.

Заметим, что характер и режимы наблюдаемых микроразрядов, как в базовом фосфатном электролите, так и в электролите с добавкой нанокристаллических частиц h-BN, идентичны.

На рис. 3 представлены общий вид морфологии поверхности и размеры пор в покрытиях, полученных при разном времени окисливания.

Для покрытий, сформированных в течение 1 мин окисливания, практически не имеется различий в морфологии поверхности, размере (0,5 – 2 мкм) и количестве пор. Различия наблюдаются при более длительном времени ПЭО-обработки, когда создаются условия для формирования более крупных микроразрядов, что приводит к образованию некоторых пор диаметром 5 – 10, а в местах микродуг — до 20 мкм. В покрытиях, полученных с добавкой частиц h-BN при времени обработки 10 и 20 мин, визуально видны включения частиц, которые не наблюдаются для покрытий, полученных в электролите без добавки.

Зависимости напряжения от времени ПЭО-обработки (см. рис. 2) показывают, что на III и IV стадиях окисливания для электролита с добавкой частиц h-BN значения напряжения немного выше. Это можно объяснить более высокими диэлектрическими свойствами формируемого композитного покрытия вследствие инкорпорирования диэлектрически нейтральных частиц нитрида бора в его структуру и поры. В начале окисливания кривые зависимостей совпадают, поскольку на стадии I происходит только обычное анодирование, а на стадии II возникают микроразряды только малой величины, что не позволяет интенсивно вовлекать частицы нитрида бора в структуру покрытия. На последней стадии V, когда появляются долго горящие микродуго, основной ток проходит через них, и зависимости напряжения от времени снова практически не отличаются для обоих электролитов. При этом количество микроразрядов снижается в несколько раз, а мелкие белые искры полностью исчезают.

Наличие больших микродуг приводит к локальному разрушению оксидно-композитного слоя покрытия, поэтому наиболее оптимальное

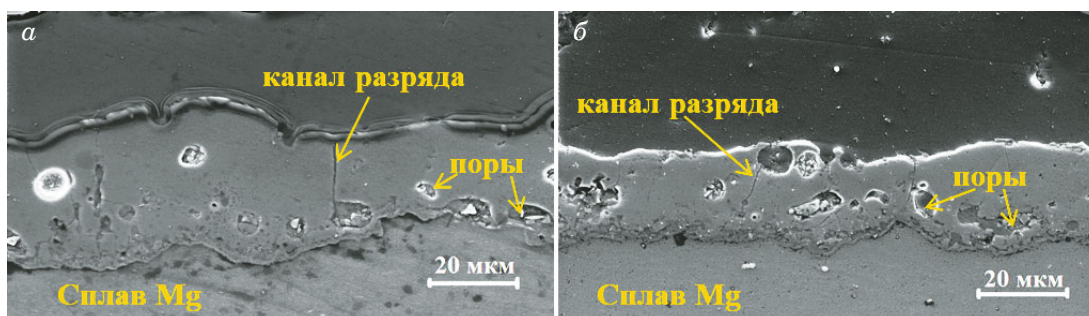


Рис. 4. Поперечные сечения ПЭО-покрытий, полученных в базовом электролите (а) и в электролите с добавкой 20 г/л h-BN (б)

Fig. 4. Cross-sections of PEO coatings obtained in the base electrolyte (a) and in the electrolyte added with 20 g/liter h-BN (b)

время оксидирования составляет 5 – 10 мин, когда происходит активное инкорпорирование частиц h-BN в структуру покрытия. При этом скорость роста композитного покрытия замедляется как из-за диэлектрических свойств самих частиц h-BN, так и за счет уменьшения открытой пористости.

Инкорпорирование частиц h-BN в структуру композитного покрытия происходит по инертному механизму, когда прилипшие частицы постепенно обволакиваются формируемым оксидно-фосфатным слоем [2]. В случае реактивного механизма наблюдается взаимодействие частиц с компонентами подложки и электролита с образованием новых кристаллических фаз, при этом вид микроразрядов во время оксидирования меняется [17]. Рентгенофазовый анализ в обоих случаях показал типичный для ПЭО-покрытий фазовый состав из кристаллических структур MgO и Mg₃(PO₄)₂. Вследствие малого размера частиц h-BN и их инертного внедрения в пористую структуру оксидного слоя они не обнаруживаются в виде кристаллических фаз и являются рентгеноаморфными.

На рис. 4 приведены поперечные сечения композитных покрытий, полученных после 10 мин ПЭО-обработки в стандартном электролите и с добавлением частиц h-BN. Видно, что покрытия по толщине можно разделить на две области, состоящие из основного покрытия и граничащего с металлической подложкой плотного пограничного слоя толщиной около 1 – 2 мкм. В структуре основного покрытия в обоих случаях наблюдаются характерные горизонтальные и сферические поры и каналы, оставшиеся в местах последних пробоев искровых разрядов. Толщина покрытий неравномерна, что обусловлено механизмом образования ПЭО-покрытий путем последовательного возникновения микроразрядов с последующим оплавлением продуктов после их затухания.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (EDS), полученные покрытия содержат

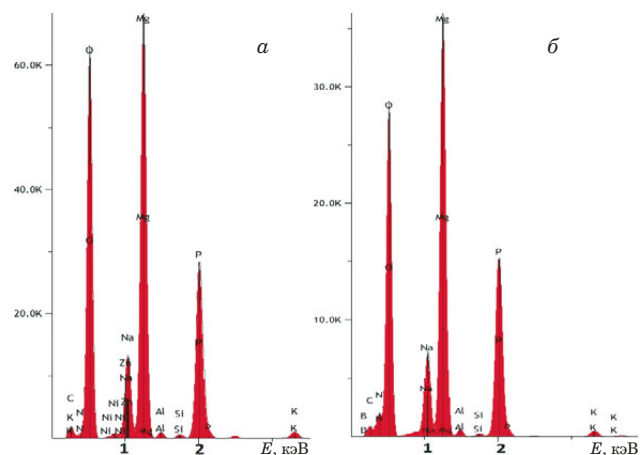


Рис. 5. EDS-спектры для ПЭО-покрытий, полученных в течение 10 мин в базовом электролите (а) и в электролите с добавкой 20 г/л h-BN (б)

Fig. 5. EDS spectra for PEO coatings obtained within 10 min in the base electrolyte (a) and in the electrolyte added with 20 g/liter h-BN (b)

элементы сплава и компонентов электролита (Mg, Al, O, P, Si, K, Na) (рис. 5). О содержании в покрытиях частиц h-BN можно судить по наличию азота. Так, в покрытиях, полученных в обоих электролитах, фоновое содержание азота составляло <2 и от 6 (5 мин оксидирования) до 10 % масс. (20 мин оксидирования) соответственно. При этом для покрытий, сформированных в течение 1 мин ПЭО-обработки, содержание азота в покрытиях, как в базовом электролите, так и электролите с добавкой, практически не отличалось.

При большем увеличении на поверхности покрытия прослеживаются инкорпорированные частицы (рис. 6). Локальный элементный анализ по отдельным наиболее крупным (около 5 мкм) частицам показал содержание азота в них 49 – 56 % масс. Учитывая, что на молекулу BN по массе приходится 43,5 % атомов B и 56,5 % атомов N, можно говорить, что частицы BN не претерпели химического преобразования и находятся в

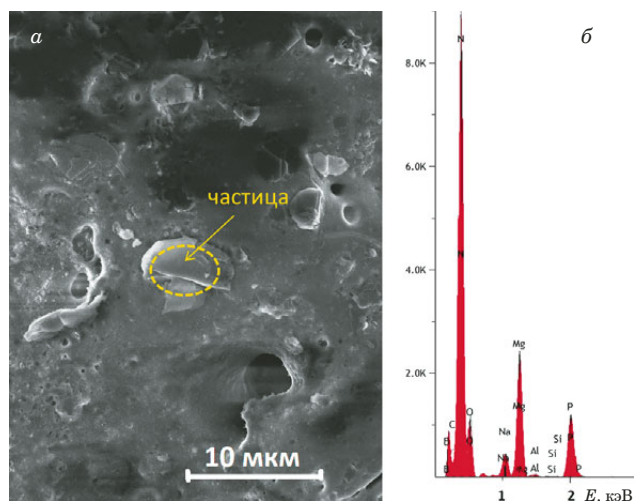


Рис. 6. ПЭО-покрытие, полученное в течение 10 мин ПЭО-обработки, с инкорпорированными частицами h-BN (а) и EDS-спектр для поверхности этого покрытия (б)

Fig. 6. PEO coating obtained during 10 min of PEO treatment with incorporated h-BN particles (a) and EDS spectrum for the surface of this coating (b)

структуре композитного ПЭО-покрытия в виде включений.

Для определения максимальной нагрузки, необходимой для истирания покрытий до поверхности магниевого сплава, проводили сравнительное исследование их износостойкости при истирании стальным шариком. Максимальную нагрузку, которую выдерживает при истирании покрытие, определяли путем постепенного увеличения нагрузки на стальной шарик [16].

На рис. 7 для ПЭО-покрытия, полученного в течение 10 мин в электролите с добавлением нанокристаллического порошка h-BN, показан типичный вид треков истирания на покрытии и поверхности стального шарика при различных нагрузках. Видно, что ПЭО-покрытие при нагрузке 5 Н не протерлось, и на его поверхности видны абразивные отложения от стального шарика (окисленные продукты железа). При дальнейшем увеличении нагрузки до 7 Н протертость

также не наблюдается, однако в центре трека истирания прослеживается характерное углубление, что свидетельствует о частичном истирании покрытия. При 9 Н трек истирания показывает, что ПЭО-покрытие не выдерживает нагрузки — шарик начинает истирать уже само основание магниевого сплава. При этом частицы разрушенного покрытия попадают в область истирания шарика о поверхность покрытия, что сказывается на неравномерности истирания стального шарика.

Сравнительное испытание магниевого сплава без ПЭО-покрытия показало, что стальной шарик начинает интенсивно истирать поверхность при минимальной нагрузке в 1 Н, образуется глубокая колея, что приводит к автоматической остановке испытания.

В таблице приведены результаты испытаний на износостойкость покрытий, полученных с добавлением нанокристаллического порошка h-BN, с указанием максимальных нагрузок в зависимости от времени оксидирования, при которых покрытия не истирались до основания магниевого сплава. Для сравнения приведены данные для покрытий, полученных в базовом электролите без добавки h-BN, которые при таких же нагрузках протирались до основания сплава. Выявили, что при всех периодах оксидирования расчетная скорость износа партнера статического трения для ПЭО-покрытий с добавкой h-BN меньше, чем для покрытий, полученных в базовом электролите. При расчетах использовали значения ширины трека истирания и диаметра истирания стального шарика. О лучшей износостойкости свидетельствует также коэффициент трения, который значительно больше для ПЭО-покрытий с добавкой h-BN. Отметим, что коэффициент трения — дополнительная характеристика износостойкости. По его изменению можно судить о начале истирания или разрушении покрытия.

На рис. 8 представлены зависимости коэффициента трения от времени истирания стального шарика для покрытий, полученных при различ-

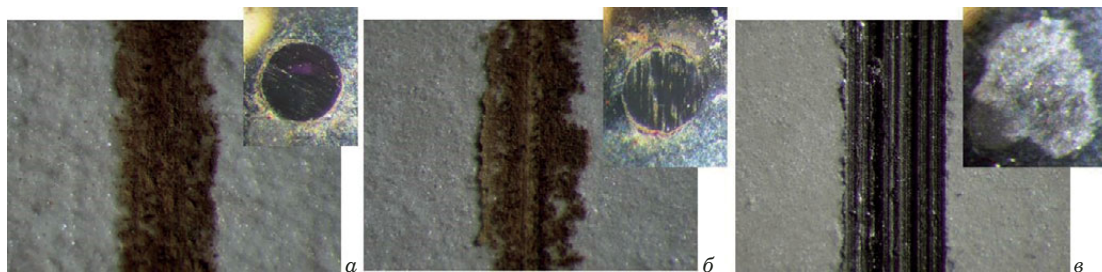


Рис. 7. Треки истирания на ПЭО-покрытии и поверхности стального шарика после проведения теста на износостойкость при нагрузках 5 (а), 7 (б) и 9 Н (в)

Fig. 7. Abrasion tracks on the PEO coating and the surface of the steel ball after the wear resistance test at different loads 5 (a), 7 (b), and 9 N (c)

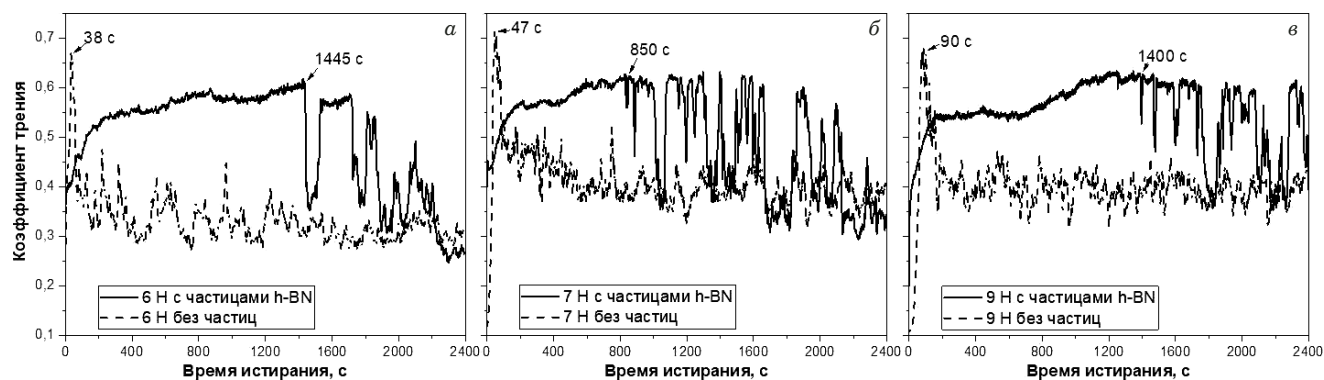


Рис. 8. Зависимости коэффициента трения от времени истирания стального шарика для покрытий, полученных при времени ПЭО-обработки 5 (а), 10 (б) и 20 мин (в) в электролитах с добавлением и без нанокристаллического порошка h-BN

Fig. 8. Dependences of the friction coefficient on the abrasion time of a steel ball for coatings obtained at a PEO treatment time of 5 (a), 10 (b), and 20 min (c) in electrolytes with and without the addition of h-BN nanocrystalline powder

ном времени ПЭО-обработки в электролитах с добавкой и без нанокристаллического порошка h-BN. Видно, что на начальном этапе истирания покрытия и стального шарика протекают равномерно. После определенного промежутка времени (1445, 850 и 1400 с при нагрузках 6, 7 и 9 Н соответственно) наблюдаются характерные флуктуации в зависимостях, которые обусловлены попаданием в зону истирания частиц от разрушенного верхнего слоя испытуемого покрытия, но при этом покрытия с добавкой h-BN выдерживают установленные нагрузки и до основания сплава не протираются. В случае ПЭО-покрытий, полученных в базовом электролите, при тех же нагрузках после 38 – 90 с (в зависимости от времени оксидирования) покрытия разрушаются до основания сплава, и зависимости показывают истирание стального шарика о поверхность магниевого сплава.

Можно утверждать, что с увеличением времени ПЭО-обработки износостойкость покрытий повышается. Это подтверждается необходимостью приложения более высокой нагрузки (6 Н для 5 мин, 7 Н для 10 и 9 Н для 20 мин ПЭО-обработки) для истирания покрытия с частицами

h-BN. Изменения коэффициента трения показывают, что ПЭО-покрытия, полученные в базовом электролите, при тех же нагрузках разрушаются уже через 38 – 90 с. Следовательно, ПЭО-покрытия с инкорпорированными частицами h-BN существенно дополнительно повышают износостойкость сплава.

Закключение

Таким образом, проведенные исследования полученных на поверхности магниевого сплава AZ31 композитных ПЭО-покрытий с инкорпорированными в их структуру нанокристаллическими частицами h-BN показали, что частицы нитрида бора встраиваются в формируемое покрытие по инертному механизму, т.е. без изменения фазового состава и электрических параметров в течение ПЭО-обработки. Это подтверждается однотипным содержанием кристаллических фаз из MgO и Mg₃(PO₄)₂, морфологией поверхности и видом наблюдаемых микроразрядов во время оксидирования. Инкорпорированные частицы h-BN позволяют значительно повысить износостойкость магниевого сплава и ПЭО-покрытий,

Параметры испытания на износ при максимальных нагрузках для ПЭО-покрытий

Wear test parameters at maximum loads for PEO coatings

Образец	Время ПЭО-обработки, мин	Нагрузка, Н	Средний диаметр истирания шара, мкм	Средняя ширина трека истирания, мкм	Коэффициент истирания			Скорость износа партнера статического трения, мм ³ /(Н · м)
					мин	макс	среднее	
ПЭО	5	6	1007,2	1098,1	0,250	0,669	0,331	2,3589 · 10 ⁻⁴
ПЭО + h-BN			856,7	945,6	0,247	0,617	0,498	1,2341 · 10 ⁻⁴
ПЭО	10	7	1237,0	1085,4	0,124	0,715	0,407	4,6253 · 10 ⁻⁴
ПЭО + h-BN			989,3	925,2	0,293	0,631	0,506	1,8806 · 10 ⁻⁴
ПЭО	20	9	1275,0	1115,4	0,109	0,680	0,398	3,6582 · 10 ⁻⁴
ПЭО + h-BN			827,0	809,1	0,267	0,633	0,549	1,2889 · 10 ⁻⁴

полученных на поверхности сплава в базовом электролите. Синтез композитных покрытий на магниевом сплаве дает возможность значительно расширить области применения магниевых сплавов. Благодаря высокой износостойкости предлагаемые покрытия могут применяться, например, в транспортной отрасли при производстве деталей из магниевых сплавов, подвергающихся нагрузкам на истирание.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т22КИ-030) и в рамках государственной программы научных исследований на 2021 – 2025 гг. «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»», задания 2.4.2 «Исследование процессов формирования и характеристик покрытий, полученных методом плазменно-электролитического окисления с наноструктурами» и «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», задания 2.1.06.03 «Молекулярные сита на основе метастабильных оксидов для использования в катализе, нанокапсулировании, а также для создания систем — химических депо, функционирующих по механизму отрицательной обратной связи».

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Buling A., Zerrer J.** Increasing the application fields of magnesium by ultraceraic: Corrosion / *Surface and Coating Technology*. 2019. Vol. 369. P. 142 – 155. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.025
2. **Molaei M., Babaei K., Fattah-alhosseini A.** Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: a review / *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9. P. 1164 – 1186. DOI: 10.1016/j.jma.2020.11.016
3. **Kulekci M. K.** Magnesium and its alloys applications in automotive industry / *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2008. Vol. 39. N 9 – 10. P. 851 – 865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2
4. **Meng L., Liu X., Liu L., et al.** Comparative Investigation of the Corrosion Behavior and Biocompatibility of the Different Chemical Conversion Coatings on the Magnesium Alloy Surfaces / *Metals*. 2022. Vol. 12. P. 1644. DOI: 10.3390/met12101644
5. **Chino Y., Yamamoto A., Iwasaki H., et al.** Solid Recycling of an AZ31 Mg Alloy with a Vapor Deposition Coating Layer of High Purity Mg / *Materials Transactions*. 2003. Vol. 44. N 4. P. 578 – 582. DOI: 10.2320/matertrans.44.578
6. **Singh B., Singh G., Sidhu B.** Analysis of corrosion behaviour and surface properties of plasma-sprayed composite coating of hydroxyapatite-tantalum on biodegradable Mg alloy ZK60 / *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol. 53. N 19. P. 2661 – 2673. DOI: 10.1177/0021998319839127
7. **Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Oskin K. I., et al.** Study of black protective-decorative nanocomposite anodic coatings on the surface of AMg5 aluminum alloy / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 7. P. 34 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-7-34-44
8. **Berezin E. K., Kornev A. B., Rodyushkin V. M.** Ultrasonic diagnostics in the study of coatings applied by gas-flame spraying / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 1. P. 28 – 34 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-1-28-34
9. **Mahallawy N. A., Shoeib M. A., Abouelenain M. H.** Z91 Magnesium Alloys: Anodizing of Using Environmental Friendly Electrolytes / *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2011. Vol. 1. N 2. P. 62 – 72. DOI: 10.4236/jsemat.2011.12010
10. **Karpushenkov S. A., Kulak A. I., Shchukin G. L., et al.** Microplasma Electrochemical Deposition of Aluminum Oxide-Polyethylene Composite Coatings on Iron Surface / *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010. Vol. 46. N 4. P. 463 – 468. DOI: 10.1134/S207020511004012X
11. **Lu X., Blawert C., Scharnagl N., et al.** Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties / *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1. N 4. P. 267 – 274. DOI: 10.1016/j.jma.2013.11.001
12. **Lugovskoy A., Zinigrad M., Kossenko A., et al.** Production of ceramic layers on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation in alkaline silicate electrolytes / *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 264. P. 743 – 747. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.114
13. **Rakoch A. G., Monakhova E. P., Khabibullina Z. V., et al.** Plasma electrolytic oxidation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys: Comparison of coatings formation mechanism / *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8. P. 587 – 600. DOI: 10.1016/j.jma.2020.06.002
14. **Hadzima B., Kajaneck D., Jambor M., et al.** PEO of AZ31 Mg Alloy: Effect of Electrolyte Phosphate Content and Current Density / *Metals*. 2020. Vol. 10. P. 1521. DOI: 103390/met10111521
15. **Yerokhin A., Nie X., Leyland A., et al.** Plasma electrolysis for surface engineering / *Surface and Coating Technology*. 1999. Vol. 122. P. 73 – 93. DOI: 10.1016/j.surfcoat.S0257-8972(99)00441-7
16. **Lu X., Blawert C., Huang Y., et al.** Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles / *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 187. P. 20 – 33. DOI: 101016/electacta.2015.11.033
17. **Lu X., Blawert C., Zheludkevich M., et al.** Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition / *Corrosion Science*. 2015. Vol. 101. P. 201 – 207. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.09.016
18. **Sun X., Zhang J., Pan W., et al.** A review on the preparation and application of BN composite coatings / *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. P. 24 – 39. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.259
19. **Ao N., Liu D., Wang S., et al.** Microstructure and Tribological Behavior of a TiO₂/hBN Composite Ceramic Coating Formed via Micro-Arc Oxidation of Ti-6Al-4V Alloy / *Journal of Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. N 10. P. 1071 – 1076. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.06.015
20. **Serdechnova M., Karpushenkov S., Karpushenkova L., et al.** The Influence of PSA Pre-Anodization of AA2024 on PEO Coating Formation: Composition, Microstructure, Corrosion, and Wear Behaviors / *Materials*. 2018. Vol. 11. P. 2428. DOI: 10.3390/ma11122428

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-47-52>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОСТИ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© Алексей Борисович Анкудинов^{1*}, Михаил Иванович Альмов^{1,2},
Виктор Александрович Зеленский¹, Роман Дмитриевич Капустин²,
Александр Евгеньевич Сычев², Вадим Сергеевич Шустов¹

¹ Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр-т, д. 49;
*e-mail: a-58@bk.ru

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 8.

*Статья поступила 19 апреля 2023 г. Поступила после доработки 11 мая 2023 г.
Принята к публикации 21 августа 2023 г.*

С помощью пикнометрических методов исследования пористой структуры твердых тел, основанных на измерении плотности, получают данные о распределении пор по размерам. В работе представлены результаты определения открытой пористости методами взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении, пропитки водой под давлением с применением гидростата и ртутной порометрии. Исследовали образцы пористого никеля, полученные по порошковой технологии спеканием прессовок из смесей нанопорошка никеля с порошком порообразователя — бикарбоната аммония NH_4HCO_3 , объемные доли которых составляли 80 и 20 % соответственно. Использовали порошковый порообразователь с дисперсностями частиц 63 – 125, 140 – 200 и 250 – 315 мкм. Для трех используемых методов определения открытой пористости проведена теоретическая оценка размера пор, доступных для проникновения пропитывающей жидкости. Показано, что при насыщении водой после вакуумирования жидкость может проникать только в поры, размер которых более 3 мкм. Кроме того, в случае пористых структур с большой долей субмикронных пор происходит существенное занижение действительных значений открытой пористости при применении метода насыщения дистиллированной водой после вакуумирования. Занижение тем больше, чем больше доля мелких пор в материале. Разница значений открытой пористости, полученных методами пропитки водой в гидростате и ртутной порометрии, незначительна. Установлено, что из трех рассмотренных методов определения открытой пористости только метод насыщения дистиллированной водой после вакуумирования не может использоваться при анализе структур с субмикронными порами. Полученные результаты могут быть использованы для разработки пористых функциональных материалов и изделий с заданной структурой пористости.

Ключевые слова: пористость; пористая структура; распределение пор по размерам; открытая пористость; закрытая пористость; плотность; никель.

DETERMINATION OF THE POROSITY CHARACTERISTICS BY PYCNOMETRIC METHODS

© Alexey B. Ankudinov^{1*}, Mikhail I. Alymov^{1,2}, Victor A. Zelensky¹,
Roman D. Kapustin², Alexander E. Sychev², Vadim S. Shustov¹

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia;
*e-mail: a-58@bk.ru

² Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, 8, ul. Akademika Osipyana, Chernogolovka, Moscow oblast', 142432, Russia.

Received April 19, 2023. Revised May 11, 2023. Accepted August 21, 2023.

Data on pore size distribution in solids are obtained by pycnometric density-based methods for measuring the pore structure of materials. The results of measuring open porosity by weighing a dry sample followed by evacuation and saturation with distilled water at atmospheric pressure, impregnation with water under pressure using a hydrostat and mercury porosimetry are presented. The samples of porous nickel obtained using powder technology by sintering of the compacts from mixtures of nickel nanopowder with powder ammonium bicarbonate NH_4HCO_3 (a blowing agent), the volume fractions of which were 80 and 20%, respectively, were studied. A powder blowing agent with a particle size of 63 – 125, 140 – 200, and

250 – 315 μm was used. A theoretical estimation of the pore size available for the penetration of the impregnating liquid was carried out for three methods used for the determination of open porosity. It is shown that upon water saturation after evacuation the liquid can penetrate only into pores larger than 3 μm . Moreover, in porous structures with a large fraction of submicron pores, the actual values of the open porosity are significantly underestimated when using the method of saturation with distilled water after evacuation. The higher the fraction of fine pores in the material, the lower the open porosity value. The difference between the open porosity values determined by methods of water impregnation using a hydrostat and mercury porosimetry was negligible. It has been established that among three considered methods for measuring open porosity, only the method of saturation with distilled water after evacuation cannot be used in analysis of structures with submicron pores. The results obtained can be used to develop porous functional materials and products with a given porosity structure.

Keywords: porosity; porous structure; pore size distribution; open porosity; closed porosity; density; nickel.

Введение

При формировании материалов из порошков методами порошковой металлургии или с применением аддитивных технологий, при напылении покрытий, в процессах кристаллизации слитков, конденсации, при деформационном и радиационном воздействиях могут образовываться поры, негативно влияющие на прочность, магнитные, оптические и другие физические и эксплуатационные свойства материалов и изделий [1 – 7]. Хотя способы измерения плотности и пористости материалов непрерывно совершенствуются, разные методы могут давать различающиеся результаты определения структурных параметров порового пространства [8 – 18].

Структура пористых тел характеризуется такими размерно-геометрическими факторами, как форма, размеры, пространственная взаимосвязь пор. Часто задачу описания сложных и многообразных пористых систем можно свести к нахождению характеристик пористости, которые могут служить отличительными признаками при идентификации пористых материалов и давать возможность их количественного сравнения. К основным параметрам пористой структуры, которые чаще всего оказываются достаточными для решения практических задач, относятся: общий объем пор, объемы пор отдельных разновидностей, характеристические размеры пор, распределение пор по размерам, удельная поверхность порового пространства. Отметим, что данные о размерах, форме и взаимосвязи пор могут быть получены только методом непосредственного наблюдения. Все другие методы исследования основаны на модельных представлениях о структуре пористого пространства [19 – 21].

Распределение пор по размерам анализируют с использованием пикнометрических методов, основанных на определении плотности материала. Один из таких подходов — ртутная порометрия — базируется на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры только при воздействии внешнего давления. Поскольку объем интрузии заполняющей поры жидкости —

функция внешнего давления, это позволяет получать данные о распределении пор по размерам.

Заметим, что с помощью упрощенного метода жидкостной порометрии, предполагающего пропитку пористого тела водой, невозможно исследовать распределение пор по размерам, но можно получить численные значения открытой, закрытой и общей пористости материала. Способ отличается простотой и не требует применения дорогостоящего оборудования.

Цель работы — определение характеристик пористости методами взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении, пропитки водой под давлением с применением гидростата и ртутной порометрии.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали пористые образцы никеля, синтезированные методом порошковой металлургии. Приготавливали шихты — смеси нанопорошка никеля, изготовленного методом взрыва электропроводников, с порообразователем — бикарбонатом аммония NH_4HCO_3 (теоретические плотности материалов — 8,91 и 1,58 г/см³, объемные доли — 80 и 20 % соответственно). Использовали порообразователь с дисперсностями частиц 63 – 125, 140 – 200 и 250 – 315 мкм. Одноосное одностороннее прессование шихт проводили в разъемной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм под давлением 400 МПа. Спекание прессованных образцов осуществляли в аргоне при температурах 800 и 900 °С по следующему режиму: нагрев до 100 °С за 90 мин, далее нагрев до температуры спекания за 30 мин, выдержка при температуре спекания в течение 120 мин, далее охлаждение до комнатной температуры. Нагрев с малой скоростью до 100 °С необходим для медленного удаления порообразователя. Масса спеченных образцов составляла около 5,3 г.

Полученный по электровзрывной технологии нанопорошок никеля (средний размер частиц — 68 нм) представлен на рис. 1. Видно, что наряду с мельчайшими наночастицами в нем присутству-

ют довольно крупные круглые частицы субмикронного размера.

Для ртутной порометрии использовали прибор AUTOPORE IV 9500, для прессования образцов и пропитки водой под давлением — гидравлический (Knuth, Германия) и гидростатический СР 62330 (США) прессы. Микроструктуру исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 (Германия).

Обсуждение результатов

Анализируя спеченные образцы, определяли плотность, общую, закрытую и открытую пористости.

Плотность рассчитывали делением массы образца на объем, который находили путем гидростатического взвешивания пропитанного водой образца. Открытую пористость оценивали методами взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой, пропитки дистиллированной водой под действием гидростатического давления 2000 атм. и ртутной порометрии.

Экспериментальные данные по плотности и пористости никелевых образцов для температур спекания 800 и 900 °С представлены в табл. 1 (измерение пористости методом ртутной порометрии выполнено только на образцах, спеченных при 900 °С).

Видно, что плотность образцов становится меньше с увеличением размера частиц порообразователя независимо от температуры спекания. Общая пористость увеличивается приблизительно на 3 %. При этом прослеживается явная тенденция роста абсолютных значений открытой пористости и ее доли в общей пористости. Это закономерно, поскольку закрыть крупную пору гораздо труднее, чем мелкую. Закрытая пористость, напротив, в основном уменьшается. Независимо

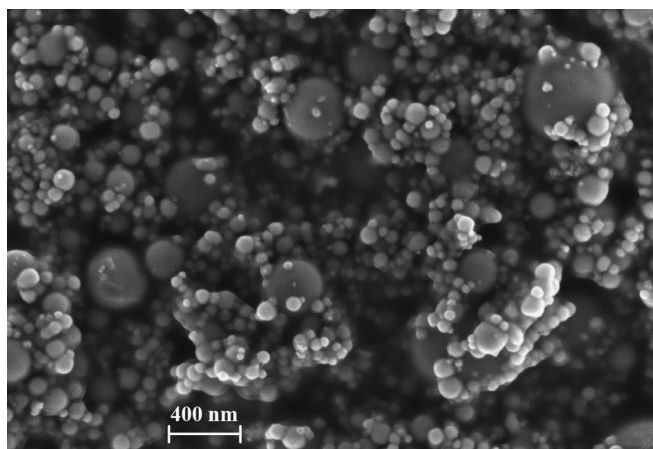


Рис. 1. Нанопорошок никеля, полученный по электро-взрывной технологии

Fig. 1. Nickel nanopowder obtained by electro-explosive technology

от дисперсности порообразователя плотность образцов увеличивается приблизительно на 4 % при повышении температуры спекания от 800 до 900 °С.

Разница значений пористости, полученных методами пропитки водой в гидростате и ртутной порометрии, незначительна, ее можно объяснить разбросом экспериментальных данных. Вместе с тем видно, что методика определения открытой пористости способом насыщения водой после вакуумирования дает существенно меньшие значения открытой пористости на образцах с порообразователем дисперсностью 63 – 125 мкм независимо от температуры спекания. Для температуры спекания 900 °С значения пористости занижаются в три раза по сравнению с двумя другими методиками, предполагающими проталкивание жидкости в пористое пространство с помощью внешнего давления. На образцах с порообразователем дисперсностью 140 – 200 мкм разница

Таблица 1. Плотность и пористость никелевых образцов для температур спекания 800 (числитель) и 900 °С (знаменатель)

Table 1. Density and porosity of nickel samples for sintering temperatures of 800 (numerator) and 900°C (denominator)

Параметр	Дисперсность порообразователя, мкм			
	63 – 125	140 – 200	250 – 315	
Плотность, г/см ³	7,26/7,54	7,01/7,49	6,96/7,32	
Относительная плотность, %	81,5/84,7	78,7/84,0	78,1/82,1	
Полная пористость, %	18,5/15,3	21,3/16,0	21,9/17,9	
Открытая пористость, %	Насыщение водой после вакуумирования	4,1/2,86	12,0/4,29	14,5/12,5
	Пропитка водой в гидростате	9,6/7,14	13,3/5,71	15,8/13,9
	Ртутная порометрия	—/6,85	—/7,6	—/13,6
Закрытая пористость, %	Насыщение водой после вакуумирования	14,4/12,4	9,3/11,7	7,4/5,4
	Пропитка водой в гидростате	8,9/8,16	8,0/10,3	6,1/4,0
	Ртутная порометрия	—/8,45	—/8,4	—/4,3

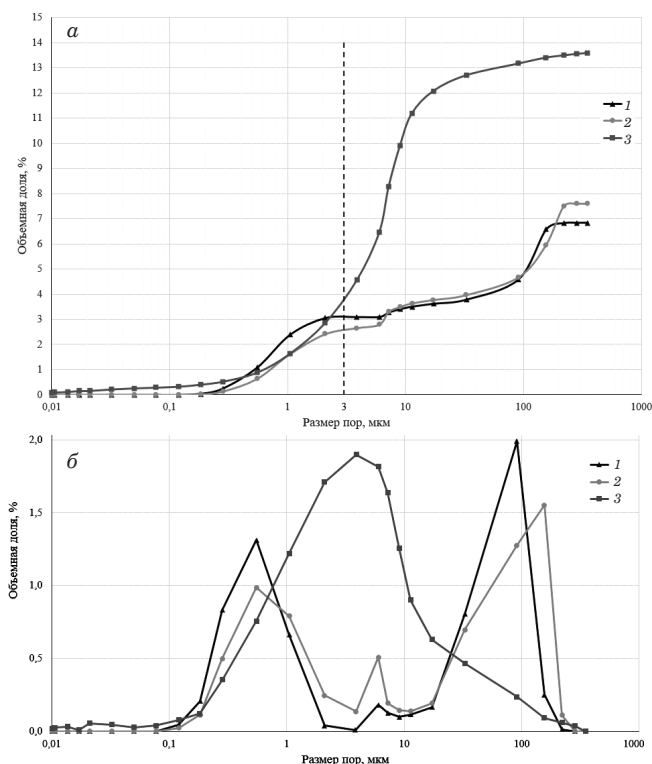


Рис. 2. Кумулятивные кривые пористости (а) и распределение пор по размеру (б) для образцов, спеченных при 900 °С, при дисперсностях порообразователя 63 – 125 (1), 140 – 200 (2), 250 – 315 мкм (3)

Fig. 2. Cumulative porosity curves (a) and pore size distribution (b) for samples sintered at 900 °C with porosity dispersions 63 – 125 (1), 140 – 200 (2), 250 – 315 microns (3)

значений пористости значительно уменьшается, а при дисперсности порообразователя 250 – 315 мкм она становится минимальной.

Таким образом, можно заключить, что пропитка жидкостью пористого материала без прикладывания внешнего давления не приводит к полному заполнению пористого пространства, особенно в случае мелких пор.

Известно, что избыточное давление на жидкость (давление Лапласа), создаваемое силами поверхностного натяжения и обусловленное кривизной поверхности

$$\Delta p = 2\sigma/R,$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости; R — радиус искривления поверхности

жидкости (будем считать, что радиус R близок к радиусу поры, в которую проникает жидкость).

Давление Лапласа препятствует проникновению пропитывающей жидкости в поры образца. Причем чем меньше размер поры, тем большее давление необходимо прикладывать, чтобы протолкнуть пропитывающую жидкость в пористое пространство. Используя приведенное уравнение, по значениям давления жидкости и поверхностного натяжения можно оценить радиусы пор, доступных для заполнения [20].

При избыточном давлении в 1 атм., что реализуется в методике насыщения водой (коэффициент поверхностного натяжения воды $\sigma = 73$ мН/м) после вакуумирования, легко рассчитать, что вода может проникнуть только в поры радиусом более ~1,5 мкм. В поры меньшего размера интрузия воды исключена. По этой причине открытая пористость, измеренная данным способом, будет иметь заниженное значение по сравнению с действительной величиной. Ошибка будет тем больше, чем больше доля пор размером менее 1,5 мкм.

Аналогичный расчет для величины избыточного давления $\Delta p = 2000$ атм. дает значение радиуса поры ~0,73 нм, т.е. при пропитке водой в гидростате произойдет заполнение всего порового пространства, включая самые мелкие поры.

Для ртутного порозиметра, в котором ртуть (коэффициент поверхностного натяжения ртути $\sigma = 510$ мН/м) продвигается в поры при избыточном давлении 1700 атм., расчет дает значение радиуса поры ~6 нм. То есть практически во всех случаях будет измерено действительное значение открытой пористости. Исключением могут быть только материалы с очень мелкой пористой структурой.

Оценки размеров пор, доступных для пропитывающей жидкости, приведены в табл. 2.

На рис. 2 представлены кумулятивные кривые пористости и распределение пор по размеру для спеченных при 900 °С образцов (ртутная порометрия).

Видно, что кривые при дисперсностях порообразователя 63 – 125 и 140 – 200 мкм очень близки. Кумулятивная кривая для образца с порообразователем дисперсностью 250 – 315 мкм кардинально отличается, так как доля мелких

Таблица 2. Оценка размера пор, доступных для пропитывающей жидкости

Table 2. Estimation of the pore size available for the impregnating liquid

Метод измерения пористости	Максимальное проталкивающее давление, МПа	Минимальный размер пор, доступных для пропитки, нм
Насыщение водой после вакуумирования	0,1	1500
Пропитка водой в гидростате	200	0,73
Ртутная порометрия	170	6

пор в образце намного ниже, а общая пористость выше.

Заметим, что в случае метода пропитки водой после вакуумирования применение для синтеза образцов мелкодисперсных порообразователей приводит к формированию структур с более высокой долей недоступных мелких пор, поэтому значения открытой пористости занижаются в сравнении с двумя другими методами ее определения.

Можно констатировать, что метод взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении применим только для пористых материалов с крупными порами. В случае мелкопористых структур действительные значения открытой пористости существенно занижаются. Методы пропитки водой под давлением с использованием гидростата и ртутной порометрии позволяют получать данные по открытой пористости для материалов с малым размером пор. Кроме того, с помощью ртутной порометрии можно дополнительно получить информацию о распределении пор по размерам (начиная с размера 6 нм).

Экспериментальные ошибки методик, включая методы жидкостной порометрии, в значительной степени зависят от принятой модели морфологии пористого пространства исследуемого пористого материала. На рис. 3 представлена микроструктура пористого образца. Видно, что форма пор далека от сферической. Это существенно затрудняет их оценку [22].

Заключение

Таким образом, определение характеристик открытой пористости образцов пористого никеля, полученного по порошковой технологии, показало, что в случае пористых структур с большой долей мелких пор происходит существенное занижение действительных значений открытой пористости при использовании метода взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении. Занижение тем больше, чем больше доля мелких пор в материале. Для материалов с порами больших размеров метод применим и отличается значительной простотой. Разница значений открытой пористости, полученных методами пропитки водой в гидростате и ртутной порометрии, незначительна. Такие анализы дают достоверные данные, начиная с диаметра пор около 10 нм. Важное преимущество метода ртутной порометрии — возможность получения данных о распределении пор по размерам.

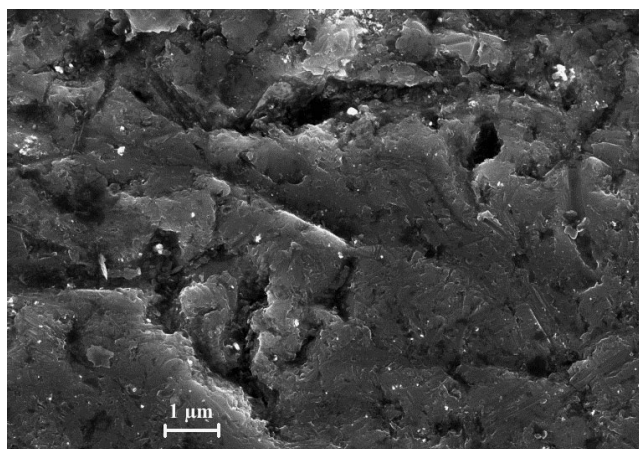


Рис. 3. Шлиф пористого образца (дисперсность порообразователя — 140 – 200 мкм, температура спекания — 900 °С)

Fig. 3. Thin section of a porous sample (blowing agent with a dispersion of 140 – 200 microns, sintering temperature — 900°C)

Финансирование

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

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Qin S., Bo Y., Herzog S., et al.** Influence of process parameters on porosity and hot cracking of AISI H13 fabricated by laser powder bed fusion / *Powders*. 2022. Vol. 1. P 184 – 193. DOI: 10.3390/powders1030012
2. **Lei Luo, Liangshun Luo, Yanqing Su, et al.** Reducing porosity and optimizing performance for Al-Cu-based alloys with large solidification intervals by coupling travelling magnetic fields with sequential solidification / *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 79. N 20. P 1 – 14. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.11.035
3. **Morozov E. M., Alymov M. I.** Fracture pressure in micro-defects of consolidated materials / *Dokl. RAN. Fiz. Khim.* 2021. Vol. 501. N 6. P 56 – 58. DOI: 10.1134/S0012501621110026
4. **Alymov M. I., Averin S. I., Morozov E. M., et al.** Determination of the pressure inside pores / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 10. P 40 – 43 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-40-43
5. **Ketkova L. A.** Nature of heterophase inclusions in high-purity optical fiber materials as studied with 3D laser ultramicroscopy / *Optical Materials*. 2015. Vol. 47. P 251 – 255.
6. **Terris T., Andreau O., Peyre P., et al.** Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of selective laser melted metallic parts / *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 28. P 802 – 813. DOI: 10.1016/j.addma.2019.05.035.hal-02292119
7. **Poinern G., Brundavanam R., Le X., Fawcett D.** The mechanical properties of a porous ceramic derived from a 30 nm sized particle based powder of hydroxyapatite for potential hard tissue engineering applications / *American Journal of Biomedical Engineering*. 2012. Vol. 2. P 278 – 286. DOI: 10.5923/j.ajbe.20120206.07
8. **Gausner S. I., Kivilis S. S., Osokina A. P., Pavlovsky A. N.** Measurement of mass, volume and density. — Moscow: Izd. standartov, 1972. — 623 p. [in Russian].
9. **Kilmametov A., Gröger R., Hahn H., et al.** Bulk density measurements of small solid objects using laser confocal microscopy / *Adv. Mater. Technol.* 2016. 1600115. P 1 – 12. DOI: 10.1002/admt.201600115

10. **Andreola F., Leonelli C., Romagnoli M., Miselli P.** Techniques used to determine porosity / American Ceramic Society Bulletin. 2000. P. 49 – 52. www.ceramicbulletin.org
11. **Sing K. S. W.** Adsorption methods for the characterization of porous materials / Advances in Colloid and Interface Science. 1998. Vol. 76 – 77. P. 3 – 11.
12. **Wang Y., Zhou B.** Recent progress in single and combined porosity-evaluation techniques for porous materials / Materials. 2022. Vol. 15. P. 1 – 19. DOI: 10.3390/ma15092981
13. **Jaques V., Du Plessis A., Zemek M., et al.** Review of porosity uncertainty estimation methods in computed tomography dataset / Measurement Science and Technology. 2021. Vol. 32. P. 122001. DOI: 10.1088/1361-6501/ac1b40
14. **Oliveira M. V., Ribeiro A. A., Moreira A. C., et al.** Comparison of porosity measurement techniques for porous titanium scaffolds evaluation / Materials Science Forum. 2010. Vol. 660 – 661. P. 100 – 105. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF660-661.100
15. **Martin W. D., Putman B. J.** Comparison of methods for measuring porosity of porous paving mixtures / Construction and Building Materials. 2016. Vol. 125. P. 299 – 305. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.038
16. **Murray C., Flannery C., Streiter I., et al.** Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low- k SiO₂ xerogel films / Microelectronic Engineering. 2002. Vol. 60. P. 133 – 141.
17. **de Oliveira C., Kohns R., Meyerhofer F., et al.** Multi-technique structural characterization of glass foams with complex pore structures obtained through phase separation / Mater. Chem. Front. 2021. Vol. 5. P. 4615 – 4625. DOI: 10.1039/d1qm00383f
18. **Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., et al.** Recommendations for the Characterization of Porous Solids / Pure and Applied Chemistry. 2012. Vol. 84. N 1. P. 107 – 136. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-11-19
19. **Plachenov T. G., Kolosentsev S. D.** Porosimetry. — Leningrad: Khimiya, 1988. — 176 p. [in Russian].
20. **Klobes P., Meyer K., Munro R.** Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. — Washington: U.S. Government Printing Office, NIST, 2006. — 89 p.
21. **Epishin A. I., Alymov M. I.** Determination of the volume fraction of the microporosity in nickel-based superalloy single crystals. / Industr. Lab. Mater. Diagn. Vol. 88. N 11. P. 32 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-32-40
22. **Chernyavsky K. S.** Stereology in metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1977. — 280 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-53-61>**О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ТРЕЩИНЫ УСТАЛОСТИ**© **Сергей Алексеевич Монин***, **Михаил Александрович Горбовец**,
Иван Александрович Ходинев

НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: sa_monin@mail.ru

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

С использованием выборки результатов испытаний 68 компактных образцов внецентренного растяжения из титановых сплавов, никелевых сплавов и стали исследовано влияние выбора метода численного дифференцирования (метод секущей и метод дифференциальных полиномов по трем, пяти и семи точкам), используемого для расчета скорости роста трещины усталости, на характеристики линейного участка кинетической диаграммы усталостного разрушения. Цель исследования — определение преимуществ, недостатков и закономерностей рассмотренных методов. В качестве критериев правильности выбора метода численного дифференцирования использованы: коэффициент детерминации R^2 ; интегральный критерий χ , характеризующий разность прогнозируемого и фактического чисел циклов, соответствующих участку устойчивого роста трещины; корреляция между логарифмами констант Париса для сплавов одного класса. В результате проведенных исследований установлено, что использование метода дифференциальных полиномов по трем точкам по сравнению с методом секущей незначительно повышает корреляцию между логарифмами скорости роста трещины усталости и размахом коэффициента интенсивности напряжений (увеличение R^2) и увеличивает разницу между расчетным и экспериментальным числами циклов, соответствующих устойчивому росту трещины (увеличение χ). В то же время при определении скорости роста трещины усталости методом дифференциальных полиномов по пяти и семи точкам наблюдается значительное сглаживание экспериментальных данных, сопровождаемое существенными повышением и снижением χ . Близость к нулю интегрального параметра точности χ является необходимым, но не достаточным критерием хорошего соответствия между результатом испытания и описывающей его математической моделью, тогда как совокупность параметров χ и R^2 однозначно формирует этот критерий. Выбор метода численного дифференцирования не оказывает влияния на корреляцию логарифмов констант уравнения Париса.

Ключевые слова: скорость роста трещины усталости (СРТУ); численное дифференцирование; уравнение Париса; коэффициент интенсивности напряжений; циклическая трещиностойкость; кинетическая диаграмма усталостного разрушения.

**ON THE APPLICATION OF NUMERICAL DIFFERENTIATION METHODS
TO THE DETERMINATION OF THE FATIGUE CRACK GROWTH RATE**© **Sergey A. Monin***, **Mikhail A. Gorbovets**, **Ivan A. Khodinev**

NRC “Kurchatov Institute” — VIAM, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: sa_monin@mail.ru

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

Using a sample of test results from 68 compact eccentric tensile specimens made of titanium alloys, nickel alloys and steel, the effect of the choice of numerical differentiation method (secant method and the method of differential polynomials on three, five and seven points) used to calculate the fatigue crack growth rate on characteristics of the linear section of the kinetic diagram of the fatigue failure. The purpose of the study is to determine the advantages, disadvantages and consistent patterns of the considered methods. The coefficient of determination R^2 , integral criterion χ which characterizes the difference between the predicted and actual number of cycles corresponding to the section of stable crack growth, and correlation between the logarithms of the Paris constants for alloys of the same class were used as criteria for the correct choice of the method of numerical differentiation. The main results and conclusions of the

study: the use of the method of differential polynomials over three points compared to the secant method slightly increases the correlation between the logarithms of the fatigue crack growth rate and the range of the stress intensity factor (an increase in R^2) and increases the difference between the calculated and experimental number of cycles corresponding to stable crack growth (an increase in χ). However, when determining the fatigue crack growth rate by the method of differential polynomials for five and seven points, a more significant smoothing of the experimental data is observed, accompanied by a significant increase in R^2 and a decrease in χ ; proximity to zero of the integral accuracy parameter χ is a necessary but not sufficient criterion for good agreement between the test result and the mathematical model that describes it, while the combination of parameters χ and R^2 uniquely forms this criterion; the choice of the method of numerical differentiation does not affect the correlation of the logarithms of the constants of the Paris equation.

Keywords: fatigue crack growth rate (FCGR); numerical differentiation; Paris equation; stress-intensity factor; fatigue fracture kinetic diagram.

Введение

Основные детали газотурбинных двигателей (ГТД) работают в условиях высоких нагрузок и повышенных температур, что устанавливает высокие требования к свойствам материалов, из которых они изготовлены [1, 2]. В состав ГТД входят детали, эксплуатация которых допускается при наличии трещин. После зарождения усталостной трещины в детали, находящейся в условиях циклического нагружения, деталь продолжает функционировать до тех пор, пока распространение трещины устойчиво и с высокой точностью прогнозируемо. Далее деталь ремонтируют или заменяют. Для исследования поведения усталостной трещины в материале, из которого изготовлена деталь ГТД, проводят испытания на скорость роста трещины усталости (далее СРТУ).

Для описания напряженного состояния образца или детали с трещиной используют коэффициент интенсивности напряжений K (далее КИН), который количественно характеризует напряженное состояние в окрестности вершины трещины. КИН зависит от длины трещины, приложенной нагрузки (или напряжения на удалении от вершины трещины), геометрии образца или детали:

$$K = \sigma F \sqrt{\pi a}, \quad (1)$$

a — длина трещины; σ — номинальное напряжение; F — функция, характеризующая геометрию образца или детали.

Для исследования СРТУ проводят испытания стандартных образцов с надрезом, что позволяет контролировать место зарождения трещины. При этом предварительно выращивают усталостную трещину, а далее проводят испытание — циклически нагружают образец, регистрируя изменения длины трещины (ОСТ 1 92127, ASTM E647). Для учета влияния особых эксплуатационных факторов исследователи проводят специальные испытания, например, в условиях воздействия коррозионно-активной среды [3] или при случайном характере нагружения [4].

По результатам испытания в двойных логарифмических координатах строят кинетическую диаграмму усталостного разрушения (КДУР), демонстрирующую зависимость СРТУ от размаха КИН. Для большинства конструкционных материалов эту диаграмму можно разделить на три участка. Второй участок кинетической диаграммы — линейный, или участок стабильного роста трещины, — описывают уравнением Пэриса

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m, \quad (2)$$

где N — количество циклов нагружения; ΔK — размах КИН (разность максимального и минимального значений); C и m — константы материала, определяемые при обработке результатов испытаний. Методы определения границ линейного участка и констант C и m являются объектами интереса исследователей [5 – 8].

Для определения СРТУ (da/dN) используют методы численного дифференцирования и экспериментально полученные зафиксированную длину трещины a и соответствующее ей число циклов N . Исследователи отмечают, что выбор метода численного дифференцирования влияет на разброс СРТУ на КДУР и на определяемые параметры уравнения Пэриса [9 – 11]. Цель данного исследования — выявление закономерностей, преимуществ и недостатков методов численного дифференцирования, применяемых для определения СРТУ (da/dN) на участке устойчивого роста трещины на КДУР.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2 «Квалификация и исследование материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12, 13] с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Методы исследования

В работе использованы результаты испытаний на СРТУ при комнатной и эксплуатацион-

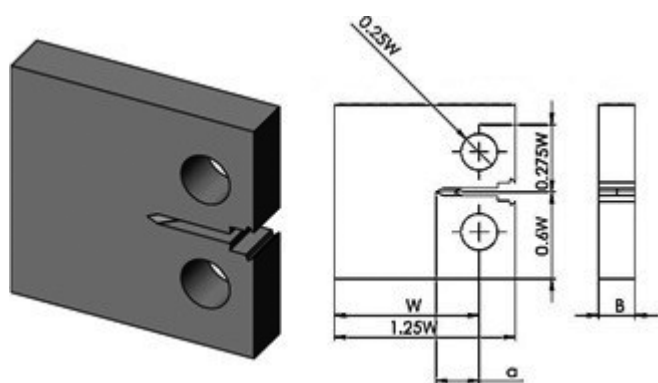


Рис. 1. Компактный образец для внецентренного растяжения

Fig. 1. Compact sample for eccentric tension

ных температурах 21 образца из жаропрочных никелевых сплавов, 40 образцов из титановых сплавов [14, 15] и семи образцов из высокопрочной мартенситостареющей стали [16].

Испытывали компактные С(Т) образцы на внецентренное растяжение (рис. 1) при синусоидальной форме нагружения с частотой 5 – 20 Гц на сервогидравлических испытательных машинах [17]. Длуну трещины определяли методом податливости. Все испытания проводили при постоянном коэффициенте асимметрии нагрузки в условиях возрастания КИН с постоянной скоростью или при постоянной амплитуде нагрузки.

КИН для компактного образца рассчитывали по следующей формуле:

$$\begin{cases} K = \frac{P}{B\sqrt{W}} \frac{2 + \alpha}{(1 - \alpha)^{3/2}} (0,886 + 4,64\alpha - 13,32\alpha^2 + 14,72\alpha^3 - 5,6\alpha^4); \\ \alpha = \frac{a}{W}; \alpha \geq 0,2, \end{cases} \quad (3)$$

где P — нагрузка; a — длина трещины; W — ширина образца.

СРТУ $(da/dN)_i$ находили методом секущей и методом дифференциальных полиномов. Для определения $(da/dN)_i$ методом секущей использовали точки $\{a_i, N_i\}$ и одну из двух соседних точек — $\{a_{i-1}, N_{i-1}\}$ или $\{a_{i+1}, N_{i+1}\}$. Скорость роста трещины на текущем цикле рассчитывали как тангенс угла наклона между этими точками. При реализации метода дифференциальных полиномов для расчета СРТУ $(da/dN)_i$ применяли экспериментальную точку $\{a_i, N_i\}$ и еще две, четыре или шесть соседних точек (в соответствии с ASTM E647). Зависимость длины трещины от числа циклов аппроксимировали полиномом второй степени с использованием выбранных точек методом наименьших квадратов. СРТУ $(da/dN)_i$ определяли как значение производной от аппроксимирующей функции $a(N)$ в точке N_i . Принци-

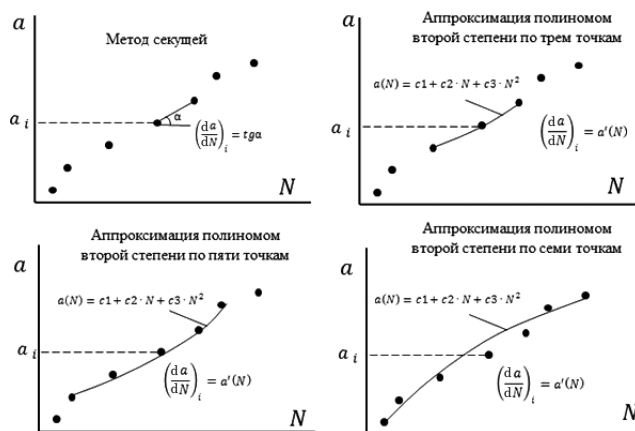


Рис. 2. Графическое представление методов численного дифференцирования для определения СРТУ

Fig. 2. Application of numerical differentiation methods to FCGR determination

пы применения методов численного дифференцирования для определения da/dN графически представлены на рис. 2. Результаты испытания каждого образца обрабатывали с применением каждого из четырех методов.

Обсуждение результатов

Рассматривали несколько критериев «правильности» выбора метода численного дифференцирования. В качестве первого критерия, характеризующего близость экспериментальных данных к выбранной математической модели, выбран коэффициент детерминации

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (4)$$

где y_i — фактическое значение зависимой переменной; \hat{y}_i — расчетное значение зависимой переменной; \bar{y} — среднее значение зависимой переменной; n — количество пар значений зависимой и независимой переменных. В данном случае зависимой переменной является логарифм da/dN , независимой — логарифм ΔK . Коэффициент детерминации численно характеризует долю дисперсии зависимой переменной, объясненной моделью (в настоящем случае — уравнением Пэриса). Если R^2 равен единице, наблюдается строгая линейная зависимость.

При аппроксимации экспериментальных данных целью исследователя является прогнозирование количества циклов, за которое КИН достигнет критического значения, после которого начинается лавинообразный рост трещины. Чтобы рассчитать число циклов нагружения до дос-

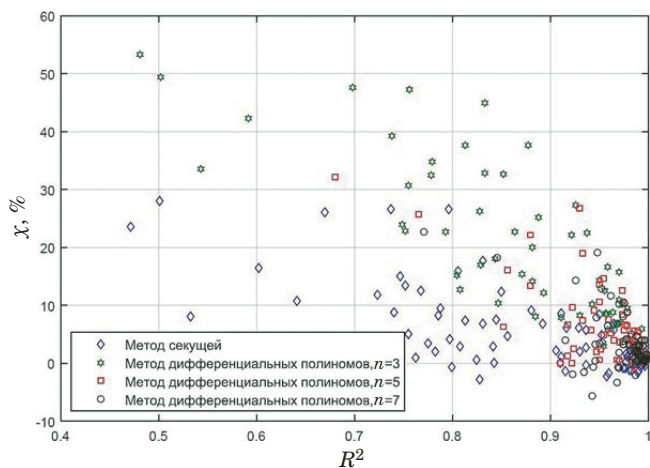


Рис. 3. Соотношения между R^2 и χ при разных методах численного дифференцирования для определения СРТУ

Fig. 3. Relationships between R^2 and χ for different methods of numerical differentiation in FCGR determination

тижения критического значения КИН, надо проинтегрировать уравнение Пэриса:

$$\Delta N_{\text{расч}} = \int_{a_1}^{a_2} \frac{da}{C(\Delta K(a))^n}, \quad (5)$$

где $\Delta N_{\text{расч}}$ — разность числа циклов нагружения, соответствующих концу и началу линейного участка КДУР в соответствии с моделью Пэриса; a_1 и a_2 — длина трещины в начале и конце линейного участка КДУР. Тогда величину параметра, характеризующего разницу расчетного и экспериментального чисел циклов до достижения критического значения КИН, можно выразить следующим образом:

$$\chi = \frac{\Delta N_{\text{экс}} - \Delta N_{\text{расч}}}{\Delta N_{\text{экс}}} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где χ — интегральный параметр точности; $\Delta N_{\text{экс}}$ — разность экспериментально определенных чисел циклов в конце и начале линейного участка КДУР. Параметры χ и R^2 используют для определения границ линейного участка КДУР. Например, в работе [8] выборку экспериментальных точек $da/dN - \Delta K$ последовательно ограничивают справа и слева таким образом, чтобы минимизировать χ и приблизить к единице R^2 .

Для исследуемых 68 образцов определены константы уравнения Пэриса m и C , коэффициент детерминации R^2 и интегральный параметр точности χ для каждого из четырех рассматриваемых методов численного дифференцирования. Значения R^2 и χ приведены на рис. 3. В табл. 1 представлены средние значения R^2 и χ полной выборки образцов.

Для всех классов сплавов R^2 возрастал при увеличении количества экспериментальных точек, используемых для определения СРТУ, причем это наблюдалось не только в среднем для всей выборки, но и для каждого отдельного образца. При аппроксимации по трем экспериментальным точкам увеличение корреляции незначительно, по пяти и семи точкам — существенно.

Интегральный параметр точности χ наиболее близок к нулю при использовании метода, в котором задействовано наибольшее количество точек. В среднем χ возрастает при переходе от метода секущей к методу дифференциальных полиномов по трем точкам, т.е. увеличивается разница между прогнозируемым моделью Пэриса и экспериментально наблюдаемым числом циклов до начала лавинообразного роста трещины.

Из рис. 3 видно, что результаты, полученные методом секущей и методом дифференциальных полиномов по трем точкам, имеют большой разброс. Большая их доля лежит в областях низких значений R^2 и высоких значений χ , т.е. для них математическая модель плохо согласуется с экспериментом. При увеличении числа точек, используемых для аппроксимации, R^2 приближается к единице, а χ уменьшается. При аппроксимации по семи точкам наблюдается высокое соответствие эксперимента математической модели. На рис. 4 приведены примеры сглаживания СРТУ при применении метода дифференциальных полиномов по семи точкам.

Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что аппроксимация $a(N)$ линейной функцией по двум точкам (метод секущей) и полиномом второй степени по трем точкам (метод дифференциальных полиномов по трем точкам) фактически являются интерполяцией, т.е. аппроксимирующая функция проходит через все задействованные точки $\{a_i, N_i\}$. При аппроксимации полиномом второй степени по пяти, семи и более точкам $a(N)$ не проходит через экспериментальные точ-

Таблица 1. Средние значения критериев соответствия модели эксперименту

Table 1. Mean values of the criteria for matching the model to the experiment

Параметр	Метод секущей	Метод дифференциальных полиномов		
		$n = 3$	$n = 5$	$n = 7$
Среднее значение R^2	0,86	0,88	0,96	0,97
Среднее значение χ , %	6,05	17,2	5,9	3,4

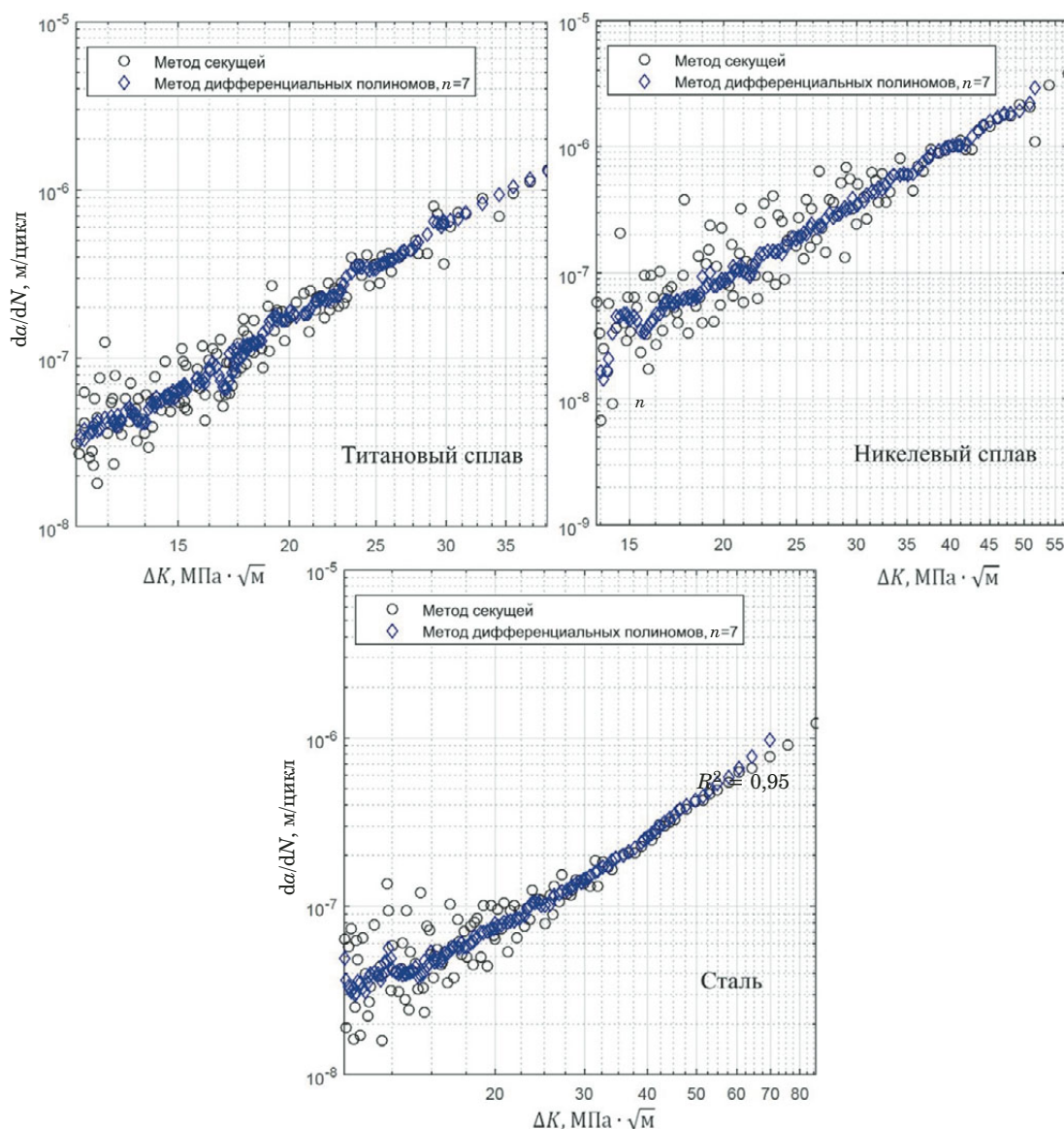


Рис. 4. Примеры «сглаживания» КДУР с помощью аппроксимации СРТУ полиномом второй степени по семи точкам

Fig. 4. Examples of “smoothing” KDFFF using the approximation of FCGR by a polynomial of the second degree in seven points

ки, поэтому остается более гладкой при большом разбросе $\{a_i, N_i\}$. Резкое приращение длины трещины вызывает большее изменение интерполирующей функции $a(N)$, чем аппроксимирующей.

В соответствии с принятой математической моделью (уравнение Пэриса) зависимость $a(N)$ на всем линейном участке КДУР описывается уравнением (4). Представление этой функции полиномом второй степени на некотором участке является приближением, причем чем больше этот участок (чем больше точек использовано для аппроксимации), тем это приближение ошибочней. В данной работе прирост трещины регистрировали каждые 0,1 мм. Предполагалось, что любой участок функции $a(N)$ протяженностью не более 0,6 мм корректно описывается полиномом второй степени.

На рис. 5 приведены примеры КДУР никелевого сплава при комнатной и эксплуатационной температурах. Из рис. 5, а видно, что если КДУР, построенная с использованием метода секущей, характеризуется малым разбросом СРТУ, то КДУР, построенная с использованием более сложного метода численного дифференцирования, практически накладывается на нее. На рис. 5, б показаны КДУР, полученные с помощью четырех рассмотренных методов численного дифференцирования. При определении СРТУ методом секущей наблюдается большой разброс, использование метода дифференциальных полиномов по трем точкам этот разброс практически не уменьшает, а метод дифференциальных полиномов по пяти и семи точкам значительно сглаживает экспериментальные результаты.

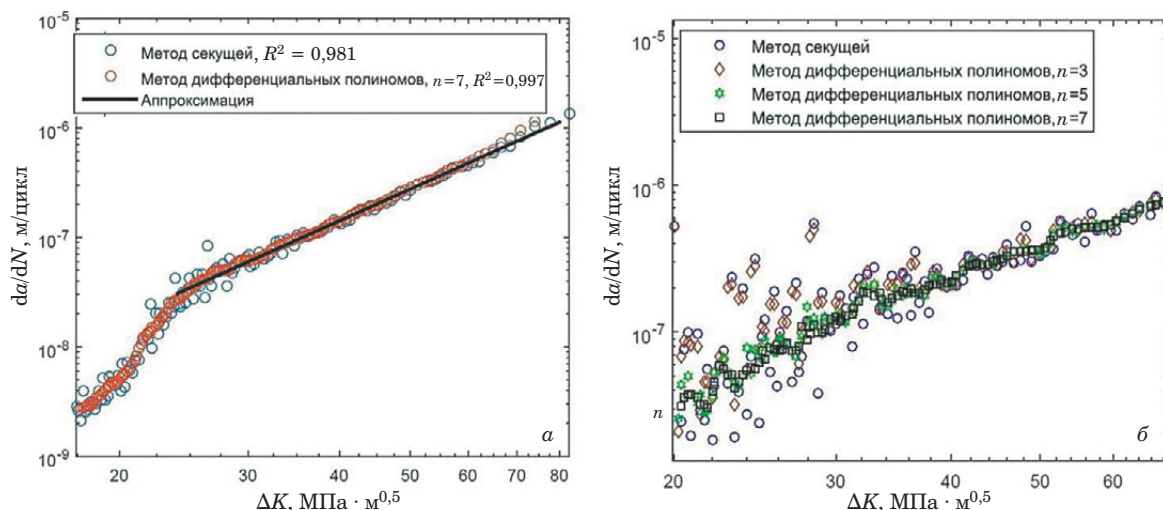


Рис. 5. КДПР никелевого сплава, полученные с использованием разных способов численного дифференцирования: *a* — при комнатной температуре; *б* — при эксплуатационной температуре

Fig. 5. Comparison of the KDFP of a nickel alloy obtained using different methods of numerical differentiation: *a* — at room temperature; *b* — at operating temperature

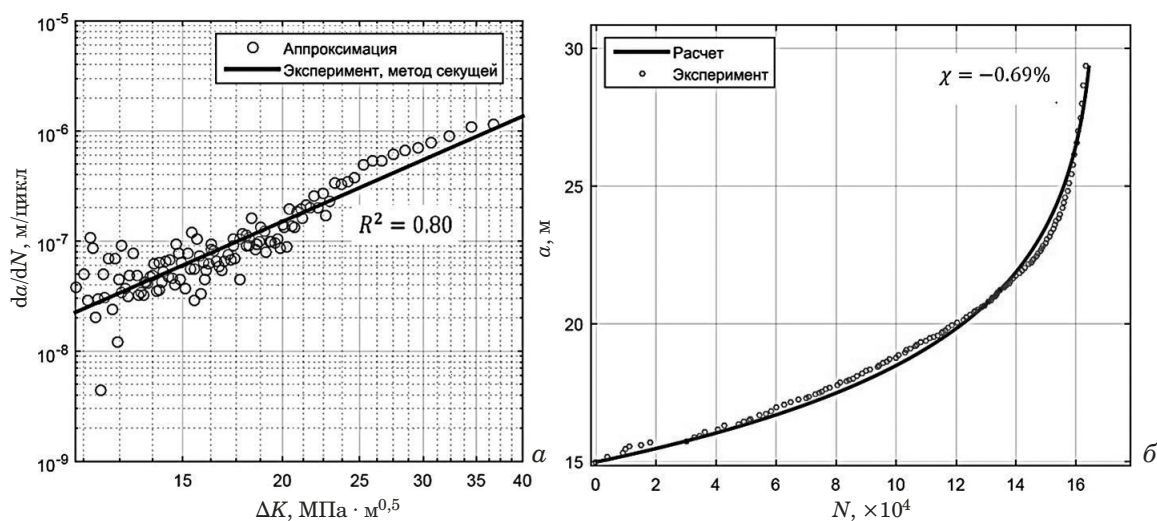


Рис. 6. Результаты испытаний на СРТУ образца из титанового сплава: *a* — КДПР; *б* — зависимость длины трещины от числа циклов

Fig. 6. Results of testing a titanium alloy sample for FCGR: *a* — KDFP; *b* — dependence of the crack length on the number of cycles

На рис. 6 представлены результаты испытания титанового сплава. Интегральный параметр точности χ не превышает одного процента — расчетное число циклов, соответствующее завершению устойчивого роста трещины, практически совпадает с экспериментальным. Однако корреляция между СРТУ и размахом КИН не более чем удовлетворительна (рис. 6, *a*), и расчетная функция числа циклов $N(a)$ при промежуточных значениях длины трещины a существенно отклоняется от экспериментальных значений (рис. 6, *б*). Таким образом, близость к нулю χ не гарантирует хорошего соответствия эксперимен-

тальных результатов испытания на СРТУ математической модели.

Выбор метода численного дифференцирования влияет на точность определения констант Пэриса C и m . Исследователи отмечают, что для одного материала или класса материалов взаимосвязь констант $\lg(C)$ и $\lg(m)$ хорошо описывается линейной зависимостью, т.е. величины C и n не являются независимыми [18–20]. Более того, корреляцию между этими величинами предложено использовать в качестве критерия корректности полученных результатов. В данной работе сопоставлены зависимости $m(C)$ для исследованных классов сплавов, полученные с использова-

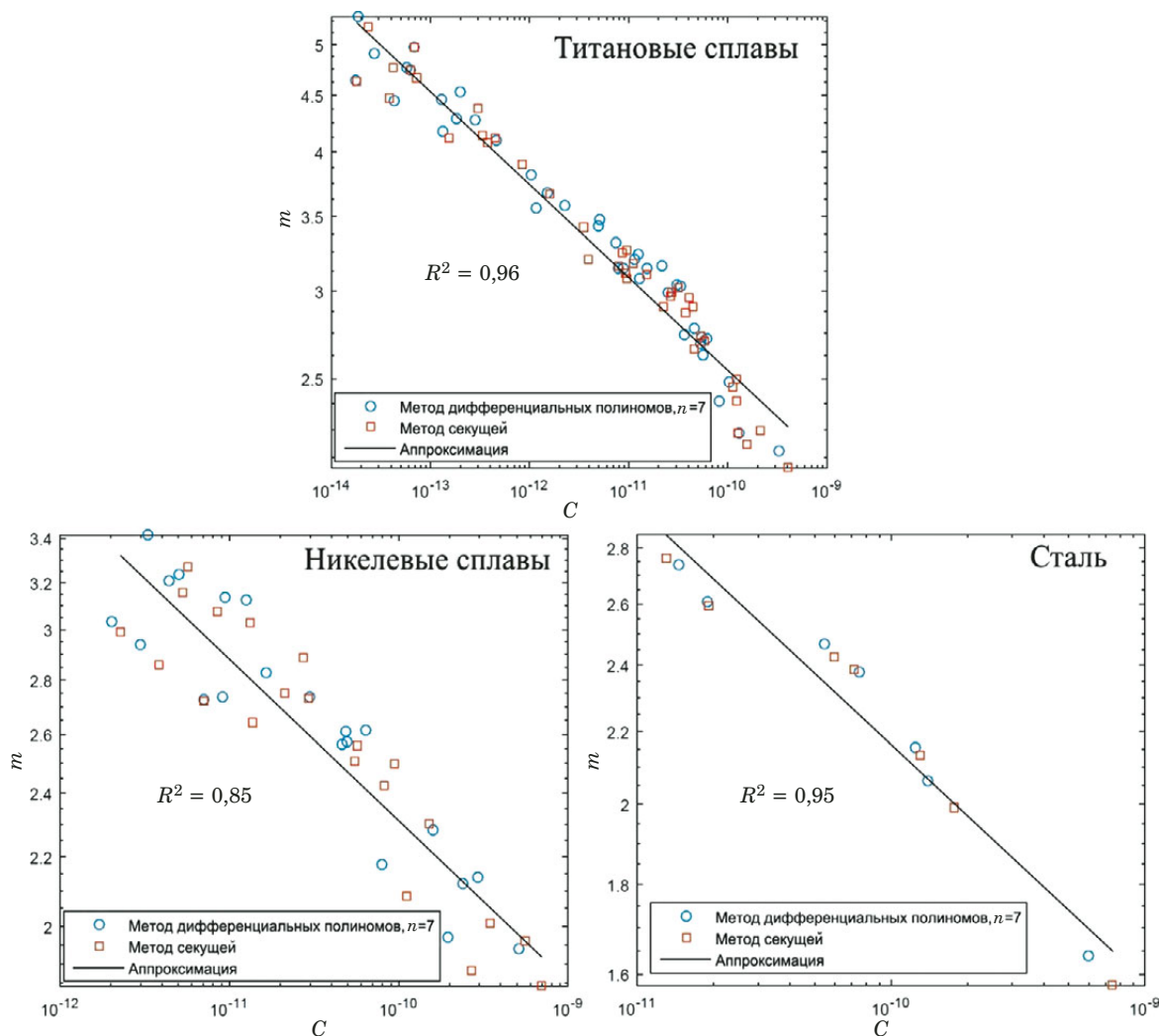


Рис. 7. Корреляция логарифмов констант уравнения Пэриса C и m при разных методах расчета СРТУ

Fig. 7. Correlation of the logarithms of the constants of the Paris equation C and m for different methods of calculating FCGR

нием разных методов численного дифференцирования, а коэффициент детерминации выборок $\lg(m)$ и $\lg(C)$ принят в качестве третьего критерия «правильности» выбора метода численного дифференцирования.

На рис. 7 показаны зависимости констант уравнения Пэриса $m(C)$ в двойных логарифмических координатах для титановых сплавов, никелевых сплавов и стали. На графики нанесены значения m и C , полученные при расчете СРТУ по двум точкам методом секущей и по

семи точкам методом дифференциальных полиномов. В табл. 2 приведены коэффициенты детерминации для выборок $\lg(m) - \lg(C)$, полученных при использовании разных методов численного дифференцирования для расчета СРТУ. Для всех трех рассмотренных классов сплавов изменение способа численного дифференцирования вызывает незначительные колебания коэффициента детерминации, не превышающие одного процента.

Таблица 2. Зависимость корреляции между $\lg(m)$ и $\lg(C)$ от метода численного дифференцирования

Table 2. Dependence of the correlation between $\log(m)$ and $\log(C)$ on the method of numerical differentiation

Материалы	R^2 для метода секущей	Метод дифференциальных полиномов		
		R^2 при $n = 3$	R^2 при $n = 5$	R^2 при $n = 7$
Титановые сплавы	0,9561	0,9568	0,9561	0,9546
Никелевые сплавы	0,8507	0,8518	0,8505	0,8468
Сталь	0,9521	0,9564	0,9504	0,9486

Заключение

Проведенный анализ влияния методов численного дифференцирования на определение СРТУ da/dN позволил сделать следующие выводы.

1. Чем больше экспериментальных точек использовано для определения СРТУ $(da/dN)_i$ в каждой точке a_i , тем меньше разброс данных и выше коэффициент детерминации.

2. При определении СРТУ методом дифференциальных полиномов по трем точкам по сравнению с методом секущей незначительно повышается корреляция между СРТУ и КИН (увеличивается R^2) и возрастает разница между расчетным и экспериментальным числами циклов, соответствующих устойчивому росту трещины (увеличение χ). При аппроксимации СРТУ методом дифференциальных полиномов по пяти и семи точкам наблюдается существенное сглаживание экспериментальных данных, сопровождаемое заметными увеличением R^2 и уменьшением χ .

3. Близость к нулю интегрального параметра точности χ является необходимым, но не достаточным критерием хорошего соответствия результата испытания на СРТУ описывающей его математической модели, тогда как совокупность параметров χ и R^2 однозначно формирует этот критерий.

4. Выбор метода численного дифференцирования не оказывает влияния на корреляцию логарифмов констант уравнения Пэриса C и m .

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Базылева О. А. Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей / Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. № SP2. С. 13 – 19.
2. Бондаренко Ю. А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей / Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2(55). С. 3 – 11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11
3. Гринь Е. А. Испытание материалов на коррозионно-циклическую трещиностойкость в воде при повышенных температурах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 1. С. 57 – 60.
4. Савкин А. Н., Андроник А. В., Бадиков К. А., Седов А. А. Исследование кинетики роста усталостных трещин в сталях в зависимости от характера переменного нагружения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 3. С. 43 – 51. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-43-51
5. Ye H., Huang R., Zhou Y., Liu J. Calibration of Paris law constants for crack propagation analysis of damaged steel plates strengthened with prestressed CFRP / Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 2022. Vol. 117. Article 103208. DOI: 10.1016/j.tafmec.2021.103208
6. Wang Y., Binuad N., Gogu Ch., et al. Determination of Paris's law constants and crack length evolution via Extended and Unscented Kalman filter: An application to aircraft fuselage panels / Mechanical Systems and Signal Processing. 2016. Vol. 80. P. 262 – 281. DOI: 10.1016/j.ymssp.2016.04.027
7. Савкин А. Н., Андроник А. В., Корради Р. Методика определения коэффициентов уравнения скорости роста трещины при циклическом нагружении / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 1. С. 57 – 63.
8. Голубовский Е. Р., Волков М. Е., Эммауский Н. М. Метод определения границ стадии устойчивого роста трещины усталости и параметров уравнения Пэриса / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 9. С. 66 – 74. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-9-66-74
9. Clark W. G., Hudak S. Variability in Fatigue Crack Growth Rate Testing / Journal of Testing and Evaluation. 1975. Vol. 3. N 6. P. 454 – 476.
10. Norman E. Dowling. Mechanical Behavior of Materials. Pearson Education Limited.
11. Klysz S., Leski A. Good Practice for Fatigue Crack Growth Curves Description / Applied Fracture Mechanics, 2012. P. 197 – 228. DOI: 10.5772/52794
12. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1(34). С. 3 – 33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
13. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7 – 17.
14. Калашников В. С., Решетило Л. П., Чучман О. В., Наприенко С. А. Характеристики прочности и выносливости прутков и штампов лопаток из серийных жаропрочных титановых сплавов и нового титанового сплава псевдо- α -класса / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2022. № 2(108). С. 13 – 31. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-13-31
15. Каблов Е. Н., Кашапов О. С., Медведев П. Н., Павлова Т. В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti-Al-Sn-Zr-Si- β -стабилизаторы / Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1(58). С. 30 – 37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37
16. Громов В. И., Якушева Н. А., Востриков А. В., Черкашнев Н. Н. Высокопрочные конструкционные стали для валов газотурбинных двигателей (обзор) / Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1. С. 3 – 12. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-3-12
17. Горбовец М. А., Ходинев И. А., Рыжков П. В. Оборудование для проведения испытаний на малоцикловую усталость при «жестком» цикле нагружения / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 9. С. 51 – 60. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-51-60
18. Paris P., Erdogan F. A critical analysis of crack propagation laws / Journal of Basic Engineering (Trans. ASME). 1963. N 12. P. 528 – 534.
19. Горбовец М. А., Ночовная Н. А. О параметрах уравнения Пэриса при испытаниях на скорость роста трещины усталости жаропрочных титановых сплавов / Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. № 4(40). С. 13 – 19. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-2-2
20. Korsunsky A. V., Dini D. D., Walsh M. J. Fatigue crack growth rate analysis in a titanium alloy / Key Engineering Materials Vols. 2008. Vol. 385 – 387. P. 5 – 8. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.385-387.5

REFERENCES

1. Kablov E. N., Ospennikova O. G., Bazyleva O. A. Materials for highly heat-loaded parts of gas turbine engines / Vestn. MG TU im. N. E. Bauman. Ser. Mashinost. 2011. N SP2. P. 13 – 19 [in Russian].
2. Bondarenko Yu. A. Trends in the development of high-temperature metallic materials and technologies in the creation of modern aircraft gas turbine engines / Aviats. Mater. Tekhnol. 2019. N 2(55). P. 3 – 11 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11
3. Grin' E. A. Testing materials for corrosion-cyclic crack resistance in water at elevated temperatures / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2010. Vol. 76. N 1. P. 57 – 60 [in Russian].

4. **Savkin A. N., Andronik A. V., Badikov K. A., Sedov A. A.** Study of the Kinetics of Fatigue Crack Growth in Steels Depending on the Nature of Variable Loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2018. Vol. 84. N 3. P. 43 – 51 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-43-51
5. **Ye H., Huang R., Zhou Y., Liu J.** Calibration of Paris law constants for crack propagation analysis of damaged steel plates strengthened with prestressed CFRP / *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2022. Vol. 117. Article 103208. DOI: 10.1016/j.tafmec.2021.103208
6. **Wang Y., Binuad N., Gogu Ch., et al.** Determination of Paris's law constants and crack length evolution via Extended and Unscented Kalman filter: An application to aircraft fuselage panels / *Mechanical Systems and Signal Processing*. 2016. Vol. 80. P. 262 – 281. DOI: 10.1016/j.ymssp.2016.04.027
7. **Savkin A. N., Andronik A. V., Korradi R.** Method for determining the coefficients of the crack growth rate equation under cyclic loading / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2016. Vol. 82. N 1. P. 57 – 63 [in Russian].
8. **Golubovskii E. R., Volkov M. E., Emmauskii N. M.** A method for determination on the boundaries of the stage of steady fatigue crack growth and parameters of Paris equation / *Indust Lab. Mater Diagn.* 2019. Vol. 85. N 9. P. 66 – 74 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-9-66-74
9. **Clark W. G., Hudak S.** Variability in Fatigue Crack Growth Rate Testing / *Journal of Testing and Evaluation*. 1975. Vol. 3. N 6. P. 454 – 476.
10. **Norman E. Dowling.** *Mechanical Behavior of Materials*. Pearson Education Limited.
11. **Klysz S., Leski A.** Good Practice for Fatigue Crack Growth Curves Description / *Applied Fracture Mechanics*, 2012. P. 197 – 228. DOI: 10.5772/52794
12. **Kablov E. N.** Innovative developments of FSUE “VIAM” of the State Scientific Center of the Russian Federation for the implementation of the “Strategic Directions for the Development of Materials and Technologies for Their Processing for the Period until 2030” / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
13. **Kablov E. N.** Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030 / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N S. P. 7 – 17 [in Russian].
14. **Kalashnikov V. S., Reshetilo L. P., Chuchman O. V., Naprienko S. A.** Characteristics of strength and endurance of bars and forgings of blades made of serial heat-resistant titanium alloys and a new pseudo- α -class titanium alloy / *Tr. VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2022. N 2 (108). P. 13 – 31 [in Russian]. DOI: 10/18577/2307-6046-2022-0-2-13-31
15. **Kablov E. N., Kashapov O. S., Medvedev P. N., Pavlova T. V.** Investigation of a two-phase titanium alloy of the Ti-Al-Sn-Zr-Si- β -stabilizers system / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2020. N 1(58). P. 30 – 37 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37
16. **Gromov V. I., Yakusheva N. A., Vostrikov A. V., Cherkashneva N. N.** High-strength structural steels for gas turbine engine shafts (review) / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2021. N 1. P. 3 – 12 [in Russian]. DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-3-12
17. **Gorbovets M. A., Khodinev I. A., Ryzhkov P. V.** Equipment for low-cycle fatigue testing under a “hard” loading cycle / *Tr. VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2018. N 9. P. 51 – 60 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-51-60
18. **Paris P., Erdogan F.** A critical analysis of crack propagation laws / *Journal of Basic Engineering (Trans. ASME)*. 1963. N 12. P. 528 – 534.
19. **Gorbovets M. A., Nochovnaya N. A.** On the parameters of the Paris equation in testing the fatigue crack growth rate of high-temperature titanium alloys / *Tr. VIAM: Élektron. Nauch.-Tekhn. Zh.* 2016. N 4. P. 13 – 19 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-2-2
20. **Korsunsky A. V., Dini D. D., Walsh M. J.** Fatigue crack growth rate analysis in a titanium alloy / *Key Engineering Materials Vols.* 2008. Vol. 385 – 387. P. 5 – 8. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.385-387.5

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-62-72>

РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СЛОЕВ ОРТОГОНАЛЬНО-АРМИРОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ДИАГРАММЫ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

© Александр Олегович Половый*, Наталья Геннадиевна Лисаченко

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Россия, 249031, Обнинск, Киевское шоссе, д. 15; *e-mail: polovy@mail.ru

*Статья поступила 27 марта 2023 г. Поступила после доработки 26 апреля 2023 г.
Принята к публикации 30 мая 2023 г.*

Предложен метод расчета напряженно-деформированного состояния слоев ортогонально-армированного полимерного композиционного материала на основе экспериментальной диаграммы деформирования при одноосном растяжении. Суть метода заключается в решении системы двух уравнений, описывающих экспериментальные кривые $\sigma_x = f(\epsilon_x)$ и $\sigma_y = f(\epsilon_y)$, которое позволяет определить два неизвестных параметра, связанных с секущими упругими характеристиками материала слоев. Закон изменения остальных неизвестных параметров задается путем принятия допущений о том, каким образом полимерный композиционный материал и его слои деформируются в процессе нагружения. Для проведения расчета необходимо задать начальные значения упругих характеристик однонаправленного материала слоев, которые должны хорошо согласовываться с определенными из эксперимента начальными величинами упругих характеристик исследуемой структуры. По разработанному алгоритму получены расчетные зависимости между средними напряжениями, деформациями и секущими упругими характеристиками слоев структуры (0°/90°/90°/0°) из стеклопластика E-Glass/MY750 с использованием экспериментальных данных, взятых из литературных источников. Расчеты, проведенные для трех наборов начальных значений упругих характеристик исследуемого материала, показали качественно одинаковые результаты. Поперечное растягивающее напряжение в слое 90° достигает максимума в первой половине диаграммы деформирования, а затем снижается до нуля. Аналогичное напряжение в слое 0° достигает максимума в точке разрушения исследуемой структуры. Выявлено, что максимальные расчетные значения поперечных напряжений, действующих в слоях 0° и 90°, заметно превышают указанный в публикации других авторов предел прочности материала при растяжении поперек волокон. Продольное растягивающее напряжение в слое 0° достигает максимума в точке разрушения и соответствует 95 % от предела прочности материала при растяжении вдоль волокон. Продольное сжимающее напряжение в слое 90° находится на низком уровне на протяжении всего процесса деформирования исследуемой структуры. Результаты работы могут быть использованы для разработки моделей поведения слоев с трещинами в матрице при нагружении полимерного композиционного материала.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал; ортогонально-армированный ламинат; диаграмма деформирования; напряженно-деформированное состояние; расчетная модель; секущие упругие характеристики; предел прочности при растяжении.

CALCULATION OF THE STRESS-STRAIN STATE OF LAYERS OF CROSS-PLY LAMINATE BASED ON AN EXPERIMENTAL STRESS-STRAIN CURVES UNDER UNIAXIAL TENSION

© Aleksandr O. Polovyi,* Natalia G. Lisachenko

A. G. Romashin ORPE Tekhnologiya, 15, Kievskoye Shosse, 249031, Obninsk, Russia; *e-mail: polovy@mail.ru

Received March 27, 2023. Revised April 26, 2023. Accepted May 30, 2023.

A method for calculating the stress-strain state of layers of cross-ply laminate based on an experimental deformation diagram under uniaxial tension is proposed. The essence of the method consists in solving a system of two equations describing the experimental curves $\sigma_x = f(\epsilon_x)$ and $\sigma_y = f(\epsilon_y)$, which allows determination of two unknown parameters related to the secant elastic characteristics of the material layers. The

law of change in the remaining unknown parameters is set by assumptions regarding deformation of the polymer matrix composite and its layers during loading. To carry out the calculation, it is necessary to set the initial values of the elastic properties of the unidirectional material of the layers, which should be well consistent with the initial values of the elastic properties of the structure under study determined from the experiment. According to the developed algorithm, calculated dependences between average stresses, deformations and secant elastic properties of the layers of the structure are obtained ($0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$) made of fiberglass E-Glass/MY750 using experimental data from the literature. Calculations carried out for three sets of initial values of the elastic properties of the material under study showed qualitatively identical results. The transverse tensile stress in the 90° layer reaches a maximum in the first half of the stress-strain diagram, and then decreases to zero. A similar stress in the 0° layer reaches a maximum at the failure point of the structure under study. It is revealed that the maximum calculated values of transverse stresses acting in layers 0° and 90° noticeably exceed the transverse tensile strength of the material specified in the literature. The longitudinal tensile stress in the 0° layer reaches a maximum at the failure point and corresponds to 95% of the value of the longitudinal tensile strength of the material. The longitudinal compressive stress in the 90° layer is at a low level throughout the deformation process of the structure under study. The results of this study can be recommended for developing models of the behavior of layers with cracks in the matrix when loading a polymer matrix composite.

Keywords: polymer matrix composite; cross-ply laminate; stress-strain diagram; stress-strain state; calculation model; secant elastic properties; tensile strength.

Введение

Современные модели расчета напряженно-деформированного состояния (НДС) многослойных полимерных композиционных материалов (ПКМ) учитывают изменение поведения их слоев при нагружении — после возникновения трещин в матрице. Как правило, это реализуется в виде модели деградации свойств ПКМ, определяющей закон изменения текущих или касательных упругих характеристик слоев в зависимости от их текущего состояния, например, от уровня деформаций и напряжений или от наличия и плотности распределения трещин в матрице. Данному вопросу посвящено большое количество исследований, в том числе [1 – 22], что, с одной стороны, свидетельствует об актуальности и востребованности указанной темы, а с другой — об отсутствии общепризнанной универсальной модели, достаточно хорошо описывающей различные случаи нагружения разнообразных ПКМ.

Одной из проблем, возникающих при разработке модели поведения слоя с трещинами, является трудность прямого определения НДС каждого из слоев ПКМ в процессе эксперимента. Однако при наличии экспериментальной диаграммы деформирования ПКМ с относительно простой структурой рассчитать НДС его отдельных слоев возможно.

В данной работе рассматривается случай одноосного растяжения материала вдоль оси X (совпадает с направлением армирования 0° ПКМ), которое описывается двумя уравнениями в прямоугольной системе координат XY , устанавливающими связь между средними деформациями ε_x , ε_y и напряжением σ_x ПКМ через его текущие упругие характеристики (модуль упругости E_x и коэффициент Пуассона ν_{xy}):

$$\varepsilon_x = \sigma_x/E_x; \quad \varepsilon_y = -\nu_{xy}\sigma_x/E_x = -\nu_{xy}\varepsilon_x. \quad (1)$$

Предполагается, что в процессе деформирования ПКМ возникающие в его слоях повреждения распределяются равномерно по всему объему. В этом случае текущие упругие характеристики в каждой точке диаграммы деформирования показывают текущий средний уровень свойств материала, с помощью которых по соотношениям механики многослойных ПКМ рассчитываются средние напряжения и деформации в слоях (без учета краевых эффектов).

Система уравнений (1) позволяет в каждой точке диаграммы деформирования ПКМ вычислить два неизвестных параметра. Закон изменения остальных неизвестных параметров ПКМ необходимо задать путем принятия допущений о том, каким образом ПКМ и его слои деформируются в процессе нагружения.

В качестве экспериментальных данных использованы кривые $\sigma_x = f(\varepsilon_x)$ и $\sigma_x = f(\varepsilon_y)$ диаграммы деформирования при одноосном растяжении стеклопластика E-Glass/MY750 на основе стеклянных волокон Silenka E-glass и эпоксидного связующего MY750/HY917/DY063 со структурой ($0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$), представленные в рамках международного проекта “Third World-Wide Failure Exercise” (WWFE-III), посвященного сравнительной оценке различных моделей деформирования и разрушения ПКМ [2, стр. 85, табл. 14]. В указанной работе также приводятся экспериментальные значения физико-механических характеристик (ФМХ) использованных армирующих волокон [2, табл. 2, стр. 37], связующего [2, табл. 3, стр. 37] и выполненного из них однонаправленного материала [2, стр. 36, табл. 1].

Выбранные для исследования структура и вид нагружения ПКМ позволяют исключить из рассмотрения сдвиговые компоненты напряжений и деформаций, что упрощает задачу опреде-

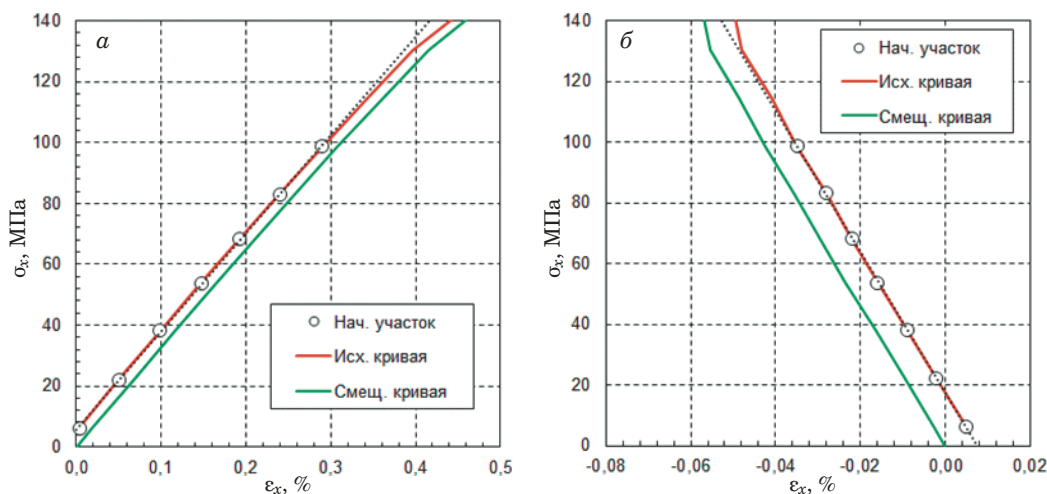


Рис. 1. Исходные и скорректированные диаграммы деформирования

Fig. 1. Correction of the initial stress-strain curve

ления НДС слоев и сокращает общее количество неизвестных параметров.

Корректировка исходной диаграммы деформирования

Анализ исходной диаграммы деформирования показал, что начальные участки кривых, являющиеся практически линейными при значениях напряжения до 100 МПа, не проходят через начало координат (рис. 1). В связи с этим была проведена корректировка диаграммы путем изменения значений деформаций на величину смещения исходной кривой относительно нулевой координаты — на 0,018 % вправо для ε_x (см. рис. 1, а) и на 0,007 % влево для ε_y (см. рис. 1, б), наклон кривых не изменялся. Дальнейшие исследования проводились по откорректированной диаграмме деформирования.

Задание начальных упругих характеристик материала

Наклоны начальных участков кривых экспериментальной диаграммы деформирования соответствуют следующим значениям упругих характеристик исследуемого ПКМ (верхний индекс 0 обозначает начальное значение величины):

$$E_x^0 = 32,3 \text{ ГПа}; \nu_{xy}^0 = 0,139. \quad (2)$$

В работе [2, стр. 36, табл. 1] представлены экспериментальные значения модулей упругости вдоль (E_1^0) и поперек (E_2^0) волокон, а также коэффициента Пуассона ν_{12}^0 однонаправленного материала E-Glass/MY750:

$$E_1^0 = 45,6 \text{ ГПа}; E_2^0 = 16,2 \text{ ГПа}; \nu_{12}^0 = 0,278. \quad (3)$$

Расчет по соотношениям механики многослойных ПКМ [1] с использованием (3) дает следующие значения:

$$E_x^0 = 31,1 \text{ ГПа}; \nu_{xy}^0 = 0,146. \quad (4)$$

Отличие между значениями характеристик (2) и (4) составляет не более 5 %, однако использование в расчетах исходных величин (3) приводит к тому, что в слоях 0° и 90° исследуемой структуры получаются существенно разные начальные значения модуля E_2^0 : для первого слоя — 7,9 ГПа, а для второго — 19,1 ГПа. Такую разницу нельзя объяснить для целых слоев, выполненных из одинакового материала. В связи с этим начальные характеристики однонаправленного материала (3) требуют уточнения. Для этого использовали связь между техническими постоянными упругости и компонентами матрицы жесткости ПКМ:

$$E_x^0 = g_{xx}^0 - \frac{(g_{xy}^0)^2}{g_{yy}^0} = g_{xx}^0 - \nu_{xy}^0 g_{xy}^0; \quad \nu_{xy}^0 = \frac{g_{xy}^0}{g_{yy}^0}. \quad (5)$$

В общем случае для ортогонально-армированного ПКМ, состоящего из слоя 0° (верхний индекс «1») и слоя 90° (верхний индекс «2») с относительными толщинами $\bar{h}^{(1)}$ и $\bar{h}^{(2)} = 1 - \bar{h}^{(1)}$ соответственно, компоненты матрицы жесткости ПКМ выражаются через компоненты матрицы жесткости слоя [1]:

$$g_{xx}^0 = g_{11}^0 \bar{h}^{(1)} + g_{22}^0 (1 - \bar{h}^{(1)});$$

$$g_{xy}^0 = g_{12}^0 \bar{h}^{(1)} + g_{12}^0 (1 - \bar{h}^{(1)}) = g_{12}^0;$$

$$g_{yy}^0 = g_{22}^0 \bar{h}^{(1)} + g_{11}^0 (1 - \bar{h}^{(1)}). \quad (6)$$

Компоненты матрицы жесткости слоя связаны с его упругими характеристиками:

$$g_{11}^0 = \frac{E_1^0}{1 - v_{12}^0 v_{21}^0}; \quad g_{12}^0 = \frac{E_1^0 v_{21}^0}{1 - v_{12}^0 v_{21}^0} = g_{11}^0 v_{21}^0;$$

$$g_{22}^0 = \frac{E_2^0}{1 - v_{12}^0 v_{21}^0} = g_{11}^0 \frac{E_2^0}{E_1^0} = g_{11}^0 \frac{v_{21}^0}{v_{12}^0}. \quad (7)$$

Подставляя (6) и (7) в (5) и проведя преобразования, получим:

$$E_1^0 = \frac{E_x^0 (v_{12}^0 (1 - v_{12}^0 v_{xy}^0 (1 - \bar{h}^{(1)}) - v_{xy}^0 \bar{h}^{(1)})}{v_{12}^0 \bar{h}^{(1)} + v_{xy}^0 (1 - v_{12}^0 v_{xy}^0 (1 - \bar{h}^{(1)}) - 2\bar{h}^{(1)})};$$

$$E_2^0 = \frac{E_1^0 v_{xy}^0 (1 - \bar{h}^{(1)})}{v_{12}^0 - v_{xy}^0 \bar{h}^{(1)}}. \quad (8)$$

Выражения (5) – (8) справедливы при следующих допущениях о деформировании ПКМ и его слоев на начальном участке нагружения:

все слои ПКМ деформируются совместно и имеют одинаковые начальные упругие характеристики $E_1^0; E_2^0; v_{12}^0$;

однаправленный материал каждого слоя растягивается и сжимается вдоль и поперек волокон с одинаковыми модулями упругости: $E_1^+ = E_1^- = E_1^0, E_2^+ = E_2^- = E_2^0$;

для каждого слоя выполняется условие симметрии матрицы жесткости однонаправленного материала: $E_1^0 v_{21}^0 = E_2^0 v_{12}^0$.

Таким образом, имеются два уравнения (8) и три неизвестных. В этом случае можно подобрать бесконечное множество наборов E_1^0, E_2^0, v_{12}^0 , которые будут удовлетворять значениям (2). Такой подбор проводят путем задания одной из характеристик, например v_{12}^0 , и вычисления остальных.

В целях оценки влияния начальных значений упругих характеристик на расчетное НДС слоев принимали во внимание, что для исследуемой структуры (0°/90°/90°/0°) относительная толщина

слоев 0° и 90° в ПКМ одинаковая ($\bar{h}^{(1)} = \bar{h}^{(2)} = 0,5$), и выбирали три набора — (а), (б), (в) — начальных значений упругих характеристик (см. таблицу), удовлетворяющих значениям (2). Данные наборы в достаточно широком диапазоне варьируют начальные значения упругих характеристик материала E-Glass/MY750. Для каждого набора проведен расчет НДС слоев и ПКМ, а также выполнен сравнительный анализ полученных результатов.

Уравнения для расчета НДС слоев ПКМ

Для ортогонально-армированного ПКМ средние деформации в системе координат слоев 0° и 90° определяются через средние деформации ПКМ:

$$\varepsilon_1^{(1)} = \varepsilon_2^{(2)} = \varepsilon_x;$$

$$\varepsilon_2^{(1)} = \varepsilon_1^{(2)} = \varepsilon_y. \quad (9)$$

Средние напряжения, действующие в i -м слое в его системе координат, составляют:

$$\sigma_1^{(i)} = g_{11}^{(i)} \varepsilon_1^{(i)} + g_{12}^{(i)} \varepsilon_2^{(i)};$$

$$\sigma_2^{(i)} = g_{12}^{(i)} \varepsilon_1^{(i)} + g_{22}^{(i)} \varepsilon_2^{(i)};$$

$$(i = 1; 2). \quad (10)$$

Использованные в (10) компоненты матрицы жесткости i -го слоя выражаются через его упругие характеристики согласно (7), при которых верхний индекс «0» заменяется индексами (1) и (2) соответственно для слоев 0° и 90°.

Средние напряжения, действующие в ПКМ, можно представить через напряжения, действующие в слоях:

$$\sigma_x = \sigma_1^{(1)} \bar{h}^{(1)} + \sigma_2^{(2)} (1 - \bar{h}^{(1)});$$

$$\sigma_y = \sigma_2^{(1)} \bar{h}^{(1)} + \sigma_1^{(2)} (1 - \bar{h}^{(1)}) = 0. \quad (11)$$

Для вычисления средних напряжений в слоях (11) необходимо в каждой точке экспериментальной диаграммы деформирования определить текущие упругие характеристики слоев через аналогичные характеристики ПКМ. Используем со-

Наборы (а), (б), (в) начальных упругих характеристик материала E-Glass/MY750

Sets (a), (b), (c) of the initial elastic properties of the material (E-Glass/MY750)

Обозначение набора	E_1^0 , ГПа [процент от значения (3)]	E_2^0 , ГПа [процент от значения (3)]	v_{12}^0 [процент от значения (3)]
(а)	45,6 [100 %]	18,7 [115 %]	0,239 [86 %]
(б)	47,9 [105 %]	16,2 [100 %]	0,275 [99 %]
(в)	49,7 [109 %]	14,3 [89 %]	0,310 [112 %]

отношения между техническими постоянными упругости и коэффициентами матрицы жесткости ортотропного материала:

$$E_x = g_{xx} - \frac{(g_{xy})^2}{g_{yy}} = g_{xx} - \nu_{xy}g_{xy}; \quad E_y = g_{yy} - \frac{(g_{xy})^2}{g_{xx}} = g_{yy} - \nu_{yx}g_{xy};$$

$$\nu_{xy} = g_{xy}/g_{yy}; \quad \nu_{yx} = g_{xy}/g_{xx}; \quad E_x\nu_{yx} = E_y\nu_{xy}. \quad (12)$$

Выразим компоненты матрицы жесткости ПКМ через соответствующие компоненты матрицы жесткости слоев 0° и 90° :

$$g_{xx} = g_{11}^{(1)}\bar{h}^{(1)} + g_{22}^{(2)}(1 - \bar{h}^{(1)}); \quad g_{xy} = g_{12}^{(1)}\bar{h}^{(1)} + g_{12}^{(2)}(1 - \bar{h}^{(1)}); \quad g_{yy} = g_{22}^{(1)}\bar{h}^{(1)} + g_{11}^{(2)}(1 - \bar{h}^{(1)}). \quad (13)$$

После подстановки (13) в (12) и преобразований получим систему уравнений:

$$g_{11}^{(1)}(1 - \nu_{xy}\nu_{21}^{(1)})\bar{h}^{(1)} + g_{11}^{(2)}\frac{\nu_{21}^{(2)}}{\nu_{12}^{(2)}}(1 - \nu_{xy}\nu_{12}^{(2)})(1 - \bar{h}^{(1)}) = E_x;$$

$$g_{11}^{(1)}\frac{\nu_{21}^{(1)}}{\nu_{12}^{(1)}}(\nu_{12}^{(1)} - \nu_{xy})\bar{h}^{(1)} + g_{11}^{(2)}(\nu_{21}^{(2)} - \nu_{xy})(1 - \bar{h}^{(1)}) = 0. \quad (14)$$

Используем параметры эффективной жесткости i -го слоя ПКМ по аналогии с работой [1]:

$$\psi_1^{(i)} = \frac{E_1^{(i)}}{E_1^0} = \frac{\nu_{12}^{(i)}}{\nu_{12}^0}; \quad \psi_1^{(i)} = f(\varepsilon_1^{(i)'}); \quad \varepsilon_1^{(i)'} = \varepsilon_1^{(i)} + \nu_{21}^{(i)}\varepsilon_1^{(i)};$$

$$\psi_2^{(i)} = \frac{E_2^{(i)}}{E_2^0} = \frac{\nu_{21}^{(i)}}{\nu_{21}^0}; \quad \psi_2^{(i)} = f(\varepsilon_2^{(i)'}); \quad \varepsilon_2^{(i)'} = \varepsilon_2^{(i)} + \nu_{12}^{(i)}\varepsilon_1^{(i)} \quad (i = 1; 2). \quad (15)$$

Параметры $\psi_1^{(i)}$ и $\psi_2^{(i)}$ показывают текущий уровень секущих упругих характеристик i -го слоя соответственно вдоль и поперек волокон. Значение параметра, равное 1, соответствует начальному значению упругой характеристики, а значение 0 — состоянию слоя, при котором он не способен воспринимать нагрузку в рассматриваемом направлении. Равенство параметров эффективной жесткости для секущих модулей упругости и коэффициентов Пуассона соответствующих направлений следует из выполнения условия симметрии матрицы жесткости однонаправленного материала: $E_1^{(i)}\nu_{21}^{(i)} = E_2^{(i)}\nu_{12}^{(i)}$. Параметры $\psi_1^{(i)}$ и $\psi_2^{(i)}$ соотносятся друг с другом следующим образом:

$$g_{11}^{(i)} = \frac{E_1^0\psi_1^{(i)}}{1 - \nu_{12}^0\psi_1^{(i)}\nu_{21}^0\psi_2^{(i)}} \Rightarrow \psi_2^{(i)} = \frac{g_{11}^{(i)} - E_1^0\psi_1^{(i)}}{\nu_{12}^0\nu_{21}^0g_{11}^{(i)}\psi_1^{(i)}} \quad (i = 1; 2). \quad (16)$$

Из (14) – (16) получим выражения для расчета $\psi_2^{(i)}$:

$$\psi_2^{(1)} = \frac{\nu_{12}^0\psi_1^{(2)}(E_1^0(\nu_{xy}(1 - \bar{h}^{(1)}) + \nu_{12}^0\psi_1^{(1)}\bar{h}^{(1)}) - E_x\nu_{12}^0)}{\nu_{21}^0(E_1^0(\nu_{12}^0\psi_1^{(1)}(\nu_{xy}\nu_{12}^0\psi_1^{(2)} + \bar{h}^{(1)}) - \nu_{xy}\bar{h}^{(1)}) - E_x(\nu_{12}^0)^3\psi_1^{(1)}\psi_1^{(2)})};$$

$$\psi_2^{(2)} = \frac{\nu_{12}^0(E_x - E_1^0\psi_1^{(1)}(\nu_{xy}\nu_{12}^0\psi_1^{(2)}(1 - \bar{h}^{(1)}) + \bar{h}^{(1)}))}{\nu_{21}^0(E_1^0(1 - \nu_{12}^0\psi_1^{(2)}(\nu_{xy}(1 - \bar{h}^{(1)}) + \nu_{12}^0\psi_1^{(1)}) - \bar{h}^{(1)}) + E_x(\nu_{12}^0)^2\psi_1^{(2)}}. \quad (17)$$

Для определения $\psi_1^{(i)}$ следует задать дополнительные условия. Наблюдения испытаний и теоретический анализ НДС при растяжении ортогонально-армированного ПКМ свидетельствуют о следующем:

слои 0° и 90° находятся в двухосном НДС: в слое 0° действуют растягивающие напряжения вдоль и поперек волокон, а в слое 90° — сжимающие вдоль волокон и растягивающие поперек волокон напряжения, при этом их суммарный уровень в слое 0° значительно выше, чем в слое 90° ;

слои 0° и 90° совместно воспринимают внешнюю растягивающую нагрузку, перераспределяя ее между собой пропорционально своей жесткости в направлении нагружения;

в случае снижения поперечных упругих характеристик слоя 90° до нуля внешнюю нагрузку воспринимает только слой 0° ;

в направлении поперек приложения нагрузки напряжения, действующие в слоях 0° и 90° , уравниваются друг друга (значения пропорциональны жесткости слоев в рассматриваемом направлении и противоположны по знаку);

на протяжении всего процесса нагружения исследуемой структуры уровень сжимающих напряжений вдоль волокон в слое 90° остается низким (не более 10 % от предела прочности).

Исходя из вышеуказанного, были заданы следующие условия:

продольные упругие характеристики слоя 90° на протяжении всего процесса деформирования ПКМ сохраняют свои начальные значения ($\psi_1^{(2)} = 1$);

продольные упругие характеристики слоя 0° сохраняют свои начальные значения ($\psi_1^{(1)} = 1$) до тех пор, пока поперечные упругие характеристики слоя 90° не станут принимать отрицательные значения ($\psi_2^{(2)} < 0$), в последнем случае принимается $\psi_2^{(2)} = 0$, а параметр $\psi_1^{(1)}$ становится переменным.

Указанные условия отчасти могут быть некорректными в ситуации, когда процессы трещинообразования в слоях 90° и 0° оказывают существенное влияние на снижение продольных упругих характеристик смежных слоев, в том числе до наступления условия $\psi_2^{(2)} < 0$. Так, например, в [23] показано, что при циклическом нагружении ортогонально-армированных ПКМ в местах расположения поперечных трещин в слоях 90° обнаружены локальные разрывы волокон смежных слоев 0° , которые снижали продольные прочностные и упругие характеристики последних. Кроме того, при больших циклах нагружения возникшие в слоях 0° и 90° продольные и поперечные трещины в местах своего пересечения приводили к образованию локальных межслоевых расслоений, в этом случае допущение о совместности деформирования слоев ПКМ в этих местах не выполняется. Это значит, что результаты расчета НДС слоев в конечных точках диаграммы деформирования могут быть менее достоверными, чем в начальных. Как отмечалось ранее, в рамках данной работы рассматривается осредненная картина НДС слоев, в которых локальные дефекты равномерно распределены по всему объему ПКМ. Для анализа влияния снижения продольных упругих характеристик слоя 0° на результаты расчета можно задать $\psi_1^{(1)} < 1$ до наступления условия $\psi_2^{(2)} < 0$.

В соответствии с вышеизложенным при расчете НДС исследуемой структуры в каждой точке диаграммы деформирования на первом этапе задаются $\psi_1^{(i)} = 1$, а $\psi_2^{(i)}$ рассчитываются по (17). Если получается $\psi_2^{(2)} \geq 0$, то вычисления в данной точке считаются корректными. Если $\psi_2^{(2)} < 0$, то принимается $\psi_2^{(2)} = 0$, а $\psi_1^{(1)}$ и $\psi_2^{(1)}$ пересчитываются по следующим формулам:

$$\psi_1^{(1)} = \frac{E_x}{E_1^0 (v_{xy} v_{12}^0 \psi_1^{(2)} (1 - \bar{h}^{(1)} + \bar{h}^{(1)}))};$$

$$\psi_2^{(1)} = \frac{E_x - E_1^0 \psi_1^{(1)} \bar{h}^{(1)}}{\psi_1^{(1)} v_{21}^0 (E_x v_{12}^0 - E_1^0 v_{xy} \bar{h}^{(1)})}. \quad (18)$$

Для оценки уровня текущих упругих характеристик ПКМ в процессе его нагружения по аналогии со слоями вводятся параметры эффективной жесткости ПКМ:

$$\Psi_{E_x} = \frac{E_x}{E_x^0}; \Psi_{E_y} = \frac{E_y}{E_y^0}; \Psi_{v_{xy}} = \frac{v_{xy}}{v_{xy}^0}; \Psi_{v_{yx}} = \frac{v_{yx}}{v_{yx}^0}. \quad (19)$$

Алгоритм расчета НДС слоев ПКМ

НДС слоев ПКМ рассчитывается согласно приведенному ниже алгоритму.

1. На экспериментальных кривых диаграммы деформирования исследуемого ПКМ (при необходимости откорректированных с учетом особенностей проведения испытаний и ошибок измерения [24]) с относительно небольшим шагом выбираются точки со значениями деформаций ε_x и ε_y и напряжения σ_x . В рассматриваемом примере шаг соответствует табличным значениям, приведенным в [2, стр. 85, табл. 14].

2. Экспериментально определяются начальные значения упругих характеристик E_1^0, E_2^0, v_{12}^0 однонаправленного материала, из которого выполнены слои ПКМ. По наклону начальных участков экспериментальных кривых деформирования $\sigma_x = f(\varepsilon_x)$ и $\sigma_y = f(\varepsilon_y)$ определяются значения начальных упругих характеристик ПКМ — E_x^0 и v_{xy}^0 . Если в результате расчета НДС слоев на начальном участке получаются существенно разные значения упругих характеристик слоев 0° и 90° , то по (8) задаются несколько наборов начальных значений E_1^0, E_2^0, v_{12}^0 для оценки их влияния на расчетное НДС слоев и ПКМ.

3. Для каждого набора начальных значений упругих характеристик однонаправленного материала во всех точках диаграммы деформирования рассчитываются следующие параметры:

средние деформации слоев $\varepsilon_1^{(i)}, \varepsilon_2^{(i)}$ — по (9), $\varepsilon_1^{(i)'}, \varepsilon_2^{(i)'}$ — по (15);

текущие упругие характеристики ПКМ E_x, v_{xy} из (1);

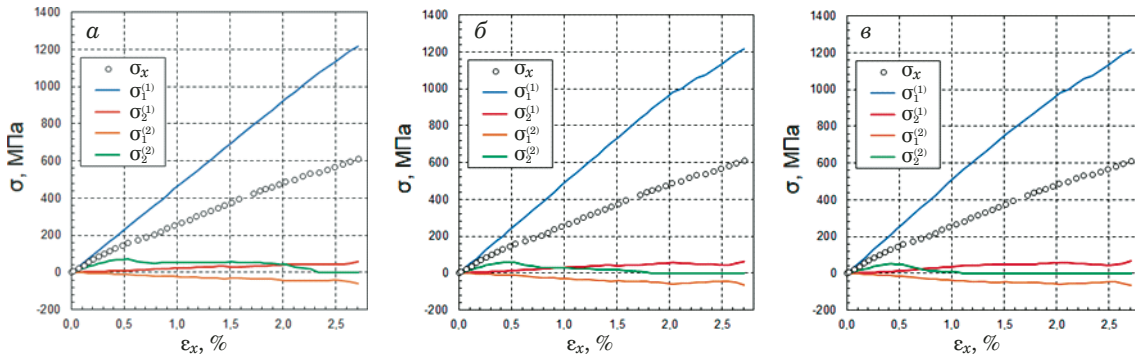


Рис. 2. Зависимости напряжений $\sigma_x, \sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ от деформации ϵ_x : а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 2. Dependences of stresses $\sigma_x, \sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ on the deformation ϵ_x for sets (a), (b), (c)

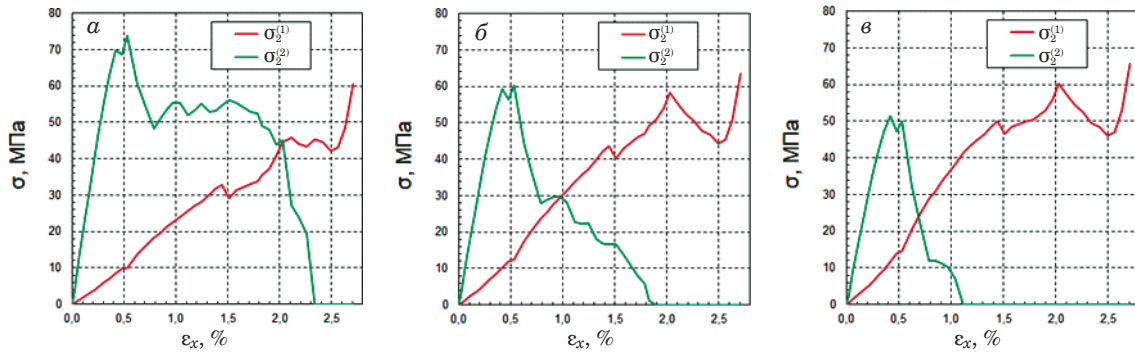


Рис. 3. Зависимости напряжений $\sigma_2^{(i)}$ от деформации ϵ_x : а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 3. Dependences of stresses $\sigma_2^{(i)}$ on the deformation ϵ_x for sets (a), (b), (c)

$\psi_2^{(i)}$ — по (17) при $\psi_1^{(i)} = 1$; если $\psi_2^{(2)} < 0$, то принимается $\psi_2^{(2)} = 0$ и проводится пересчет $\psi_1^{(1)}$ и $\psi_2^{(1)}$ по (18);

секущие упругие характеристики слоев $E_1^{(i)}$, $E_2^{(i)}$, $\nu_{12}^{(i)}$, $\nu_{21}^{(i)}$ — по (15), при этом должно соблюдаться соотношение $E_1^{(i)} \nu_{21}^{(i)} = E_2^{(i)} \nu_{12}^{(i)}$;

действующие в слоях средние напряжения $\sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ — по (10);

действующие в ПКМ средние напряжения σ_x и σ_y — по (11), при этом σ_x должно совпасть с экспериментальными значениями, а $\sigma_y = 0$;

секущие упругие характеристики ПКМ $E_x, E_y, \nu_{xy}, \nu_{yx}$ — по (12), при этом E_x, ν_{xy} должны совпасть с (1), а также необходимо выполнение соотношения $E_x \nu_{yx} = E_y \nu_{xy}$;

параметры эффективной жесткости ПКМ $\Psi_{E_x}, \Psi_{E_y}, \Psi_{\nu_{xy}}, \Psi_{\nu_{yx}}$ — по (19).

Предложенный алгоритм может использоваться для ортогонально-армированного ПКМ с любым соотношением относительных толщин слоев 0° и 90° .

Результаты расчета НДС слоев ПКМ

На рис. 2 – 9 представлены расчетные зависимости НДС слоев и ПКМ со структурой $(0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ)$ при одноосном растяжении для на-

боров (а), (б), (в) начальных значений упругих характеристик материала E-Glass/MY750 (см. таблицу):

напряжений $\sigma_x, \sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ от деформаций ϵ_x (см. рис. 2, 3) и $\epsilon_1^{(i)'}, \epsilon_2^{(i)'}$ (см. рис. 4 – 6);

параметров $\Psi_{E_x}, \Psi_{E_y}, \Psi_{\nu_{xy}}, \Psi_{\nu_{yx}}$ от деформации ϵ_x (см. рис. 7);

параметров $\psi_1^{(i)}, \psi_2^{(i)}$ от деформаций ϵ_x (см. рис. 8) и $\epsilon_1^{(i)'}, \epsilon_2^{(i)'}$ (см. рис. 9).

Анализ полученных результатов

Для выбранных наборов (а), (б), (в) начальных значений упругих характеристик материала E Glass/MY750 получены качественно одинаковые картины НДС слоев и ПКМ.

НДС слоя 90° . Растягивающее поперечное напряжение $\sigma_2^{(2)}$ действует в направлении нагрузки и на начальном участке диаграммы возрастает до максимального значения 50 – 70 МПа, затем слабо изменяется на небольшом «плато», после чего снижается до нуля на среднем участке и далее остается равным нулю до конца нагружения (см. рис. 2, 3, 5, 6).

Начальный участок для всех наборов близок к линейному и имеет одинаковую длину $\epsilon_x \in [0\%; 0,4\%]$, «плато» находится в интервале деформации $\epsilon_x \in (0,4\%; 0,5\%)$.

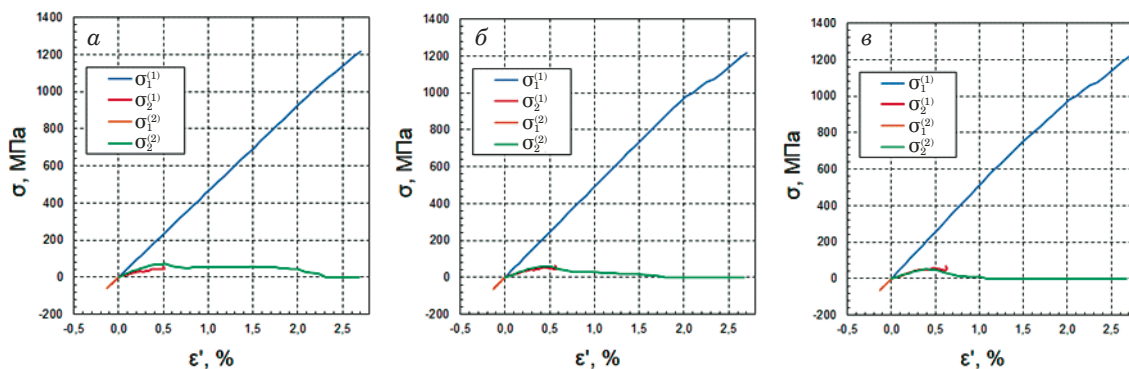


Рис. 4. Зависимости напряжений $\sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ от деформаций $\epsilon_1^{(i)}, \epsilon_2^{(i)}$: а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 4. Dependences of stresses $\sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ on deformations $\epsilon_1^{(i)}, \epsilon_2^{(i)}$ for sets (a), (b), (c)

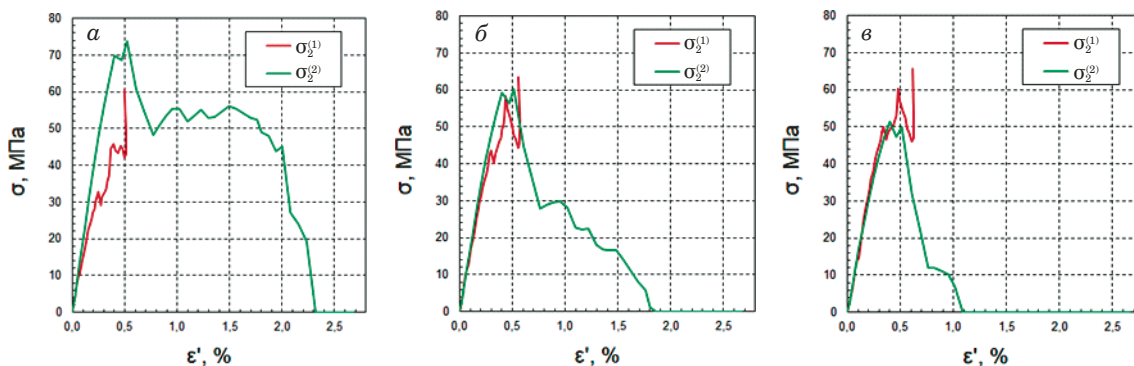


Рис. 5. Зависимости напряжений $\sigma_2^{(i)}$ от деформаций $\epsilon_2^{(i)}$: а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 5. Dependences of stresses $\sigma_2^{(i)}$ on deformations $\epsilon_2^{(i)}$ for sets (a), (b), (c)

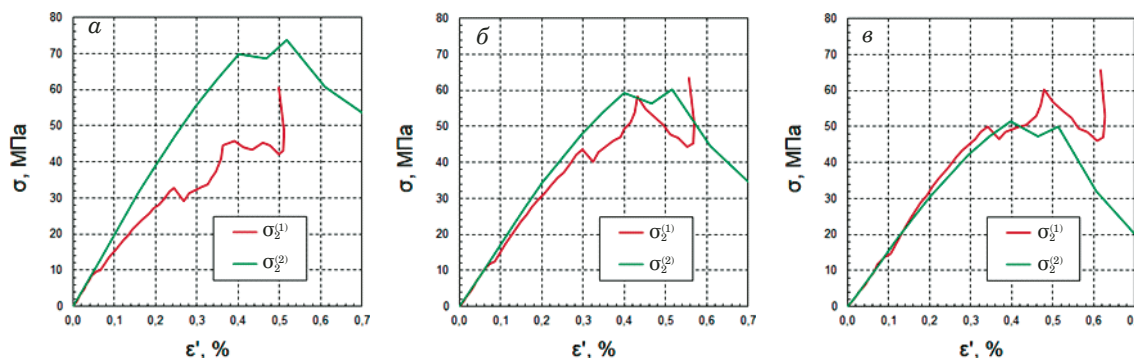


Рис. 6. Начальные участки зависимостей напряжений $\sigma_2^{(i)}$ от деформаций $\epsilon_2^{(i)}$: а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 6. Initial section of the dependence of stresses $\sigma_2^{(i)}$ on deformations $\epsilon_2^{(i)}$ for sets (a), (b), (c)

Участок снижения напряжения $\sigma_2^{(2)}$ имеет ступенчатый характер, его длина зависит от набора: наибольшая для (а) — $\epsilon_x \in (0,5\%; 2,3\%]$, средняя для (б) — $\epsilon_x \in (0,5\%; 1,9\%]$, наименьшая для (в) — $\epsilon_x \in (0,5\%; 1,1\%]$. Окончание диаграммы нагружения соответствует максимальной деформации $\epsilon_x = 2,7\%$.

Поперечные упругие характеристики слоя $\psi_2^{(2)}$ слабо изменяются на начальном участке, на среднем участке наблюдается ярко выраженное

двухэтапное снижение характеристик: сначала резкое — до 10–30 % при деформации $\epsilon_x = 0,8\%$, а затем более плавное — до нуля (см. рис. 8, 9).

Сжимающее продольное напряжение $\sigma_1^{(2)}$ действует поперек направления нагрузки и изменяется зеркально (равно по значению и противоположно по знаку) растягивающему поперечному напряжению $\sigma_2^{(1)}$ слоя 0° (см. ниже). Максимальное значение напряжения 60–65 МПа достига-

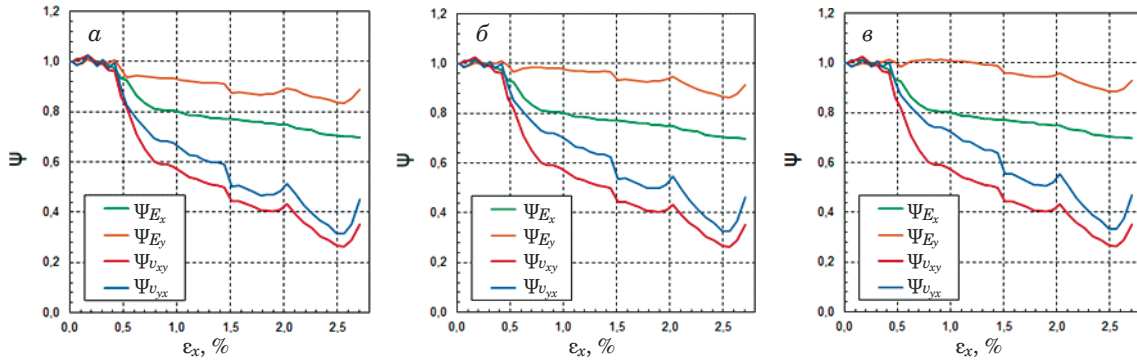


Рис. 7. Зависимости параметров $\Psi_{E_x}, \Psi_{E_y}, \Psi_{v_{xy}}, \Psi_{v_{yx}}$ от деформации ε_x : а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 7. Dependences of parameters $\Psi_{E_x}, \Psi_{E_y}, \Psi_{v_{xy}}, \Psi_{v_{yx}}$ on the deformation ε_x for sets (a), (b), (c)

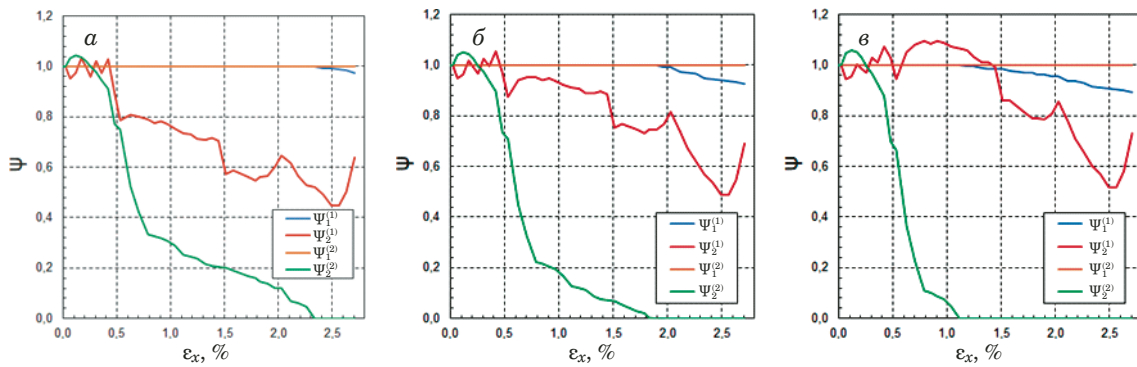


Рис. 8. Зависимости параметров $\psi_1^{(i)}, \psi_2^{(i)}$ от деформаций ε_x : а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 8. Dependences of parameters $\sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ on the deformations ε_x for sets (a), (b), (c)

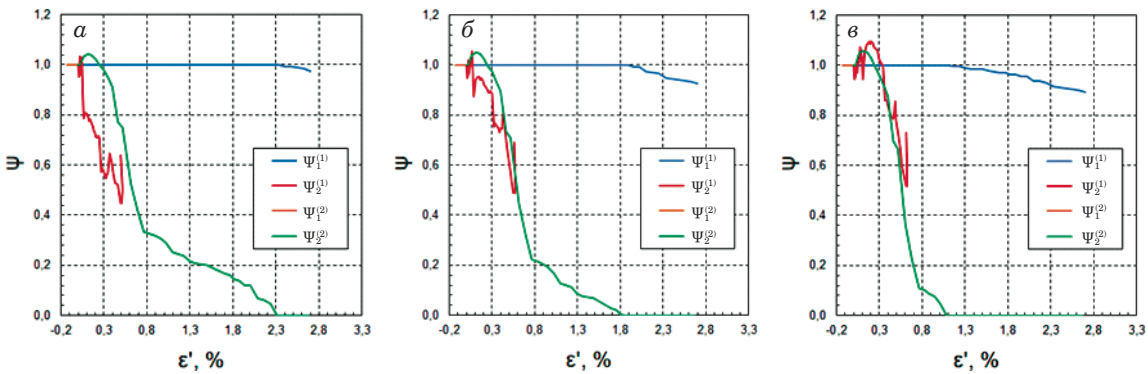


Рис. 9. Зависимости параметров $\psi_1^{(i)}, \psi_2^{(i)}$ от деформаций $\varepsilon_1^{(i)}, \varepsilon_2^{(i)}$: а – в — для наборов (а), (б), (в) соответственно

Fig. 9. Dependences of parameters $\sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}$ on deformations $\varepsilon_1^{(i)}, \varepsilon_2^{(i)}$ for sets (a), (b), (c)

ется в конце нагружения, что существенно ниже предела прочности материала при сжатии вдоль волокон, равного 800 МПа [2, стр. 36, табл. 1].

Продольные упругие характеристики слоя $\psi_1^{(2)}$ сохраняют начальные значения на протяжении всего процесса нагружения исследуемой структуры (см. рис. 8, 9).

НДС слоя 0° . Растягивающее поперечное напряжение $\sigma_2^{(1)}$ действует поперек направления нагрузки и возрастает до значения 45 – 60 МПа

в интервале деформации $\varepsilon_x \in [0\%; 2,0\%]$ с локальным сдвигом при деформации $\varepsilon_x = 0,5\%$ (согласуется с максимумом напряжения $\sigma_2^{(2)}$) и локальным спадом при деформации $\varepsilon_x = 1,5\%$ (связь с напряжением $\sigma_2^{(2)}$ не прослеживается), затем слабо снижается в интервале деформации $\varepsilon_x \in (2,0\%; 2,5\%]$ и далее резко возрастает до значения 60 – 65 МПа при максимальной деформации $\varepsilon_x = 2,7\%$ (см. рис. 2, 3, 5, 6).

Наклоны кривых деформирования $\sigma_2^{(1)} = f(\varepsilon_2^{(1)'})$ и $\sigma_2^{(2)} = f(\varepsilon_2^{(2)'})$, а также их максимумы для разных наборов соотносятся следующим образом (см. рис. 5, 6): для (а) наклон $\sigma_2^{(2)}$ более крутой, чем наклон $\sigma_2^{(1)}$, $\sigma_2^{(2)} > \sigma_2^{(1)}$; для (б) наклон $\sigma_2^{(2)}$ примерно равен наклону $\sigma_2^{(1)}$, $\sigma_2^{(2)} \approx \sigma_2^{(1)}$; для (в) наклон $\sigma_2^{(2)}$ менее крутой, чем наклон $\sigma_2^{(1)}$, $\sigma_2^{(2)} < \sigma_2^{(1)}$.

Учитывая, что максимальное напряжение $\sigma_2^{(2)}$ в слое 90° достигается в первой части диаграммы, а аналогичное $\sigma_2^{(1)}$ в слое 0° — во второй ее части (в это время в слое 90° происходит интенсивный процесс трещинообразования), более достоверными следует полагать кривые для наборов (а) и (б), в то время как наклоны кривых для набора (в) требуют объяснения (поперечные упругие характеристики слоя 0° выше, чем слоя 90°).

Также следует отметить, что для всех наборов максимальные значения поперечных напряжений $\sigma_2^{(i)}$ заметно выше предела прочности материала при растяжении поперек волокон, равного 40 МПа [2, стр. 36, табл. 1], из чего следует полагать, что реальный предел прочности исследуемого материала находился на уровне 60 – 70 МПа.

Поперечные упругие характеристики слоя $\psi_2^{(1)}$ слабо изменяются на начальном участке, далее наблюдается их скачкообразное снижение до 45 – 50 % при деформации $\varepsilon_x = 2,5\%$, а в конце диаграммы — резкий рост до 60 – 70 % (см. рис. 8, 9).

Растягивающее продольное напряжение $\sigma_1^{(1)}$ действует в направлении нагрузки и возрастает сначала по линейному закону, а затем по нелинейному — до максимального значения 1218 МПа в точке разрушения, что составляет 95 % от предела прочности материала при растяжении вдоль волокон, равного 1280 МПа [2, стр. 36, табл. 1]. Линейный участок имеет разную длину в зависимости от набора: наибольшую для (а) — $\varepsilon_x \in [0\%; 2,3\%]$, среднюю для (б) — $\varepsilon_x \in [0\%; 1,9\%]$ и наименьшую для (в) — $\varepsilon_x \in [0\%; 1,1\%]$, что согласуется с точкой диаграммы, в которой наступает условие $\sigma_2^{(2)} = 0$.

Продольные упругие характеристики слоя $\psi_1^{(1)}$ сохраняют начальные значения на линейном участке и затем слабо снижаются до 89 – 97 % (см. рис. 8, 9).

НДС ПКМ. Расчетная кривая продольного напряжения σ_x от деформации ε_x , а также расчетные значения текущих упругих характеристик ПКМ E_x и ν_{xy} соответствуют экспериментальной диаграмме деформирования исследуемого ПКМ.

Модуль упругости E_x (параметр ψ_{E_x}) на начальном участке $\varepsilon_x \in [0\%; 0,4\%]$ сохраняет начальное значение, далее наблюдается ярко выраженное двухэтапное снижение характеристики:

сначала резкое до 80 % при деформации $\varepsilon_x = 0,7\%$, а затем более плавное до 70 % при максимальной деформации (см. рис. 7).

Модуль упругости E_y (параметр ψ_{E_y}) также на первом этапе сохраняет начальное значение, далее снижается постепенно (с локальными скачками значений) до 80 – 85 % при деформации $\varepsilon_x = 2,5\%$, а в конце диаграммы резко возрастает до 90 – 95 % (см. рис. 7).

Коэффициенты Пуассона ν_{xy} и ν_{yx} (параметры $\psi_{\nu_{xy}}$ и $\psi_{\nu_{yx}}$) качественно изменяются по близким законам ($\psi_{\nu_{xy}}$ снижается сильнее, чем $\psi_{\nu_{yx}}$): на участке $\varepsilon_x \in [0\%; 0,4\%]$ сохраняют начальные значения, далее скачкообразно снижаются до 25 – 35 % при деформации $\varepsilon_x = 2,5\%$, а в конце диаграммы резко возрастают до 35 – 45 % (см. рис. 7).

Заключение

Предложенный метод позволяет провести расчет НДС слоев ортогонально-армированного ПКМ на основе экспериментальной диаграммы деформирования при одноосном растяжении. Суть метода заключается в решении системы двух уравнений, описывающих экспериментальные кривые $\sigma_x = f(\varepsilon_x)$ и $\sigma_x = f(\varepsilon_y)$. Предполагается, что в процессе деформирования ПКМ возникающие в его слоях повреждения распределяются равномерно по всему объему. В этом случае текущие упругие характеристики ПКМ и его слоев в каждой точке диаграммы деформирования показывают текущий средний уровень свойств материала, с помощью которых по соотношениям механики многослойных ПКМ рассчитываются средние напряжения и деформации в слоях (без учета краевых эффектов). Для проведения расчета необходимо задать начальные значения упругих характеристик однонаправленного материала слоев. Предложенный алгоритм может использоваться для ортогонально-армированного ПКМ с любым соотношением относительных толщин слоев 0° и 90° .

В работе получено расчетное НДС слоев структуры $(0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ)$ из стеклопластика E-Glass/MY750 с использованием экспериментальных данных из [2]. Расчеты, выполненные для трех наборов начальных значений упругих характеристик исследуемого материала, показали качественно одинаковые результаты.

Поперечное растягивающее напряжение в слое 90° достигает максимума в первой половине диаграммы деформирования, а затем снижается до нуля. Аналогичное напряжение в слое 0° достигает максимума в точке разрушения исследуемой структуры. Выявлено, что максимальные расчетные значения поперечных напряжений, действующих в слоях 0° и 90° , заметно превыша-

ют указанный в [2] предел прочности материала при растяжении поперек волокон.

Продольное растягивающее напряжение в слое 0° достигает максимума в точке разрушения и соответствует 95 % от значения предела прочности материала при растяжении вдоль волокон. Продольное сжимающее напряжение в слое 90° находится на низком уровне на протяжении всего процесса деформирования исследуемой структуры.

Результаты работы рекомендуется использовать для разработки моделей поведения слоев с трещинами в матрице при нагружении ПКМ.

Финансирование работы

Дополнительных источников финансирования, в частности грантов, на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Alfutov N. A., Zinoviev P. A., Popov B. G.** Calculation of multilayer plates and shells of composite materials. — Moscow: Mashinostroenie, 1984. — 264 p. [in Russian].
2. **Hinton M. J., Kaddour A. S., Soden P. D.** Failure criteria in fibre reinforced polymer composites: The World-Wide Failure Exercise. — Elsevier Ltd., 2004. — 1268 p. DOI: 10.1016/B978-0-080-44475-8.X5000-8
3. **Garnich M. R., Akula V. M. K.** Review of degradation models for progressive failure analysis of fiber reinforced polymer composites / *Applied Mechanics Reviews*. 2009. Vol. 62. N 1. P. 010801.1 – 010801.33. DOI: 10.1115/1.3013822
4. **Fedulov B. N., Fedorenko A. N., Kantor M. M., et al.** Failure analysis of laminated composites based on degradation parameters / *Meccanica*. 2017. Vol. 53. P. 359 – 372. DOI: 10.1007/s11012-017-0735-9
5. **Ruslantsev A. N., Dumansky A. M.** Model of nonlinear deformation and damage accumulation in polymer composites / *Nauka Obraz. MGTU im. N. E. Bauman*. 2014. N 2. P. 324 – 331 [in Russian]. DOI: 10.7463/0214.0687567
6. **Malakhov A. V., Polilov A. N., Tian X.** Progressive failure analysis of variable stiffness composite structures / *AIP Conference Proceedings*. 2018. P. 030038-1 – 030038-4. DOI: 10.1063/1.5084399
7. **Zhao L., Qin T., Zhang J., Chen Y.** 3D gradual material degradation model for progressive damage analyses of unidirectional composite materials / *Mathematical Problems in Engineering*. 2015. Vol. 2015. P. 1 – 11. DOI: 10.1155/2015/145629
8. **Qin T., Zhao L., Xu J., Liu F., Zhang J.** Model of CEL for 3D Elements in PDMs of Unidirectional Composite Structures / *Computer Modeling in Engineering & Sciences*. 2019. Vol. 118. N 1. P. 157 – 176. DOI: 10.31614/cmescs.2019.04379
9. **Mohammadi M., Sadeghi A.** Initial and progressive failure analysis of a composite pyramidal lattice cylinder under axial loading: A comparison with experimental results / *Journal of Composite Materials*. 2020. Vol. 54. P. 4947 – 4957. DOI: 10.1177/0021998320942949
10. **De Luca A., Caputo F.** A review on analytical failure criteria for composite materials / *AIMS Materials Science*. 2017. Vol. 4. Issue 5. P. 1165 – 1185. DOI: 10.3934/mat.2017.5.1165
11. **Meon M. S., Rao M., Schröder K.** Numerical Prediction of Bearing Strength on Composite Bolted Joint Using Three Dimensional Puck Failure Criteria / *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*. 2016. Vol. 10. P. 1281 – 1286.
12. **Doan C. L., Lure S. A., Dudchenko A. A.** Modeling of the properties degradation due to cracking and delamination for the static and cyclic loadings / *Mekh. Kompozits. Mater. Konstr.* 2008. Vol. 14. N 4. P. 623 – 637 [in Russian].
13. **Liu P. F., Yang Y. H., Gu Z. P., et al.** Finite Element Analysis of Progressive Failure and Strain Localization of Carbon Fiber Epoxy Composite Laminates by ABAQUS / *Appl. Compos. Mater.* 2015. Vol. 22. P. 711 – 731. DOI: 10.1007/s10443-014-9432-1
14. **Yoon D. H., Kim S., Kim J., Doh Y.** Development and Evaluation of Crack Band Model Implemented Progressive Failure Analysis Method for Notched Composite Laminate / *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9. 5572. DOI: 10.3390/app9245572
15. **Kaleel I., Petrolo M., Carrera E.** Elastoplastic and progressive failure analysis of fiber-reinforced composites via an efficient nonlinear microscale model / *Aerotecnica Missili & Spazio*. 2018. Vol. 97. N 2. P. 103 – 110. DOI: 10.1007/BF03405805
16. **Kathavate V. S., Dhanashri N. Pawar, Bagal N. S., Adkine A. S.** Progressive Failure Analysis of Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites / *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 22. P. 1524 – 1534. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.070
17. **Rozylo P., Ferdynus M., Debski H., Samborski S.** Progressive Failure Analysis of Thin-Walled Composite Structures Verified Experimentally / *Materials MDPI*. 2020. Vol. 13. N 5. 1138. DOI: 10.3390/ma13051138
18. **Wan L., Ismail Y., Sheng Y. H., et al.** Progressive failure analysis of CFRP composite laminates under uniaxial tension using a discrete element method / *J. Composite Mater.* 2020. Vol. 55. P. 1091 – 1108. DOI: 10.1177/0021998320961460
19. **Yi T.** The Progressive Failure Analysis of Uni-Directional Fibre Reinforced Composite Laminates / *Journal of Mechanics*. 2020. Vol. 36. N 2. P. 159 – 166. DOI: 10.1017/jmech.2019.55
20. **Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Morozov E. V., Goldstein R. V.** Unification of computation and experimental methods of testing for crack resistance: development of the fracture mechanics and new goals / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2017. Vol. 83. N 10. P. 55 – 64 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-55-64
21. **Kashtalyan M., Soutis C.** Predicting residual stiffness of cracked composite laminates subjected to multi-axial inplane loading / *J. Composite Mater.* 2013. Vol. 47. P. 2513 – 2524. DOI: 10.1177/0021998313488809
22. **Vasiliev V. V., Dudchenko A. A., Elpatievskii A. N.** Analysis of the tensile deformation of glass-reinforced plastics / *Polymer Mechanics*. 1970. N 1. P. 144 – 146 [in Russian].
23. *Applied Mechanics of Composites: Collection of articles / Tarnopolskii Yu. M.* — Moscow: Mir, 1989. — 358 p. [in Russian].
24. **Amelina E. V., Golushko S. K., Erasov V. S., et al.** About nonlinear deformation of carbon fiber composites: experiment, model, calculation / *Computing technologies*. 2015. N 5. P. 27 – 52 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-73-82>

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ НА ЧАСТОТНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© Владимир Викторович Мыльников^{1*}, Эдуард Анатольевич
Дмитриев², Дмитрий Иванович Шетулов¹

¹ Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65; *e-mail: mrmylnikov@mail.ru

² Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, д. 27; e-mail: rector@knastu.ru

*Статья поступила 21 апреля 2023 г. Поступила после доработки 8 мая 2023 г.
Принята к публикации 30 мая 2023 г.*

Для изготовления деталей, работающих в сложных условиях циклического нагружения, а также изделий со стабильными размерами требуются материалы с минимальными проявлениями неупругих свойств. Для их исследования необходимо проводить специализированные узконаправленные испытания с использованием машин и установок с соответствующими экспериментальными методиками. В работе представлена конструкция электромагнитной установки для испытаний на усталость и частотную стабильность, работающей в автоколебательном режиме, при котором частота циклического нагружения всегда равна собственной частоте колебаний образца. Система управления установкой содержит два замкнутых контура — для возбуждения автоколебаний и для стабилизации амплитуды колебаний. Нагружение образца проводится электромагнитной силой, а разгрузка — за счет сил упругости материала. Приведены методика и алгоритмы расчета напряжений образцов различной геометрической формы для оценки изменения амплитудно-частотных характеристик. Установлена расчетная зависимость между усилием, прикладываемым к образцу, и его перемещением в точке приложения силы с последующим определением напряжения по известной силе. Представлены результаты тарировочных испытаний для статического режима нагружения образцов и проведена оценка действующих на образец сил (внешней, инерции, упругости) с учетом максимального напряжения и максимальной амплитуды деформации. Сопоставлены статический и циклический режимы нагружения. При реализации испытаний стальных образцов по предложенной методике получены частотные характеристики. Проведен анализ экспериментальных результатов испытаний с перерывами в процессе циклического нагружения и непрерывных испытаний. Показано, что перерывы в циклических испытаниях приводят к скачкообразному приросту частоты, а при непрерывных испытаниях такие скачки отсутствуют. При этом сравнительный анализ результатов рассматриваемых видов испытаний показал, что общее отклонение частоты за весь цикл наработки в обоих случаях примерно одинаковое. Установлено, что прирост частоты после отдыха носит случайный характер и не зависит от числа циклов наработки.

Ключевые слова: частота нагружения; автоколебания; амплитуда деформации; сопротивление усталости; предел выносливости; долговечность; циклическая прочность.

INSTALLATION AND TEST PROCEDURE FOR FREQUENCY STABILITY UNDER CYCLIC LOADING OF METALS AND ALLOYS

© Vladimir V. Mylnikov,^{1*} Eduard A. Dmitriev,² Dmitry I. Shetulov¹

¹ Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering, 65, Ilinskaya ul., Nizhny Novgorod, 603950, Russia; *e-mail: mrmylnikov@mail.ru

² Komsomolsk-na-Amure State University, 27, Lenina prosp., Komsomolsk-na-Amure, 681013, Russia; e-mail: rector@knastu.ru

Received April 21, 2023. Revised May 8, 2023. Accepted May 30, 2023.

Manufacture of parts operating under difficult conditions of cyclic loading, as well as products with stable dimensions necessitates the use of materials with minimal manifestations of inelastic properties. Study of these materials suggests conducting specialized narrowly focused tests using newly developed machines and installations with appropriate experimental techniques. We present the design, operation and control

features of the original electromagnetic installation for testing fatigue and frequency stability and operating in a self-oscillating mode, which provides the equality of the frequency of cyclic loading and natural frequency of the sample. The system of the installation control contains two closed circuits: for excitation of self-oscillations and for stabilization of the oscillation amplitude. The sample is loaded by electromagnetic force, and unloading occurs due to the elastic forces of the material. The methodology and algorithms for calculating the stresses of samples of various geometric shapes for estimating changes in amplitude-frequency characteristics are presented. The calculated relationship between the force applied to the sample and its movement at the point of application of force is derived with subsequent determination of the stress by a known force. The results of calibration tests for the static mode of sample loading are presented and the forces acting on the sample (external, inertia, and elastic forces) are evaluated taking into account the maximum stress and maximum strain amplitude. Static and cyclic loading modes are compared. The frequency characteristics obtained during testing steel samples according to the proposed method are obtained. The experimental results of tests with interruptions in the process of cyclic loading and continuous testing are analyzed. It is shown that interruptions in cyclic tests lead to a jump-like increase in the frequency, whereas continuous tests revealed no jumps. At the same time, a comparative analysis with the results of continuous tests showed that the overall frequency deviation is approximately the same for the entire operating cycle in both cases. It is shown that an increase in the frequency after rest is random and does not depend on the number of operating cycles.

Keywords: loading frequency; self-oscillation; deformation amplitude; fatigue resistance; endurance limit; durability; cyclic strength.

Введение

Испытания на усталость материалов проводятся в целях определения заданных механических характеристик, применяя стандартные методики испытаний [1 – 4]. Используя эти данные, выбирают материал для изготовления требуемых деталей и элементов конструкций, проводят прочностные расчеты [5 – 7].

Существует достаточно большое разнообразие циклических испытаний материалов [8 – 10]. В случае конструирования деталей особо ответственного назначения необходимо проводить специализированные узконаправленные испытания материалов, используя оригинальные машины и установки с соответствующими экспериментальными методиками.

Для изготовления упругих элементов, работающих в сложных условиях циклического нагружения, а также изделий со стабильными размерами требуются материалы с минимальными проявлениями неупругих свойств [1 – 7]. В этом контексте неупругие свойства при циклическом нагружении имеют различные названия — внутреннее трение, несовершенная упругость, демпфирование, механический гистерезис, рассеяние энергии, циклическая вязкость [8]. В основном такие исследования строят исходя из предположения о локализации микропластических деформаций в процессе циклического нагружения, неравномерно возникающих из-за неоднородности различных свойств материала на микроуровне, либо применяют метод динамического механического анализа (ДМА) при изменении температуры для определения изменений предела упругости и энергии активации микромеханизма деформации [11 – 13]. В данной работе представлены оригинальная экспериментальная электромагнитная установка и методика оценки частот-

ной стабильности материалов для изготовления упругих элементов высокоточных излучателей, преобразующих электрические колебания в механические, где незначительные изменения частот собственных колебаний, которые, как известно, связаны с модулем упругости явлением неупругости и колебанием атомов и их решеток, приводят к недопустимым погрешностям при преобразовании видов колебаний и преждевременному усталостному разрушению [13 – 16].

Оригинальная электромагнитная установка (рис. 1) для испытаний по «мягкой» схеме консольного изгиба плоского образца работает в автоколебательном режиме [17]. В ней реализована электромеханическая система, в которой возбуждение механических колебаний осуществляется исходя из собственной частоты колебания (СЧК) испытуемого образца, т.е. частота возбуждающей силы — частота циклического нагружения (ЧЦН) всегда равна СЧК образца. Изгиб образца происходит за счет электромагнитной силы, а разгиб — под действием сил упругости материала (рис. 1, а). В результате обеспечивается циклическое нагружение, близкое к синусоидальному (рис. 1, б).

По результатам многократно повторяющихся циклов выявляем параметры многоциклового усталости и амплитудно-частотные характеристики для оценки частотных свойств, которые зависят от роли упругой составляющей исследуемого материала при циклическом нагружении, а также определяем предел выносливости. Изменение получаемых частотных показаний можно также использовать как меру поврежденности образцов для оценки остаточного ресурса, как, например, в работе [18].

В установке предусмотрены средства измерения: частоты; числа циклов нагружения; ампли-

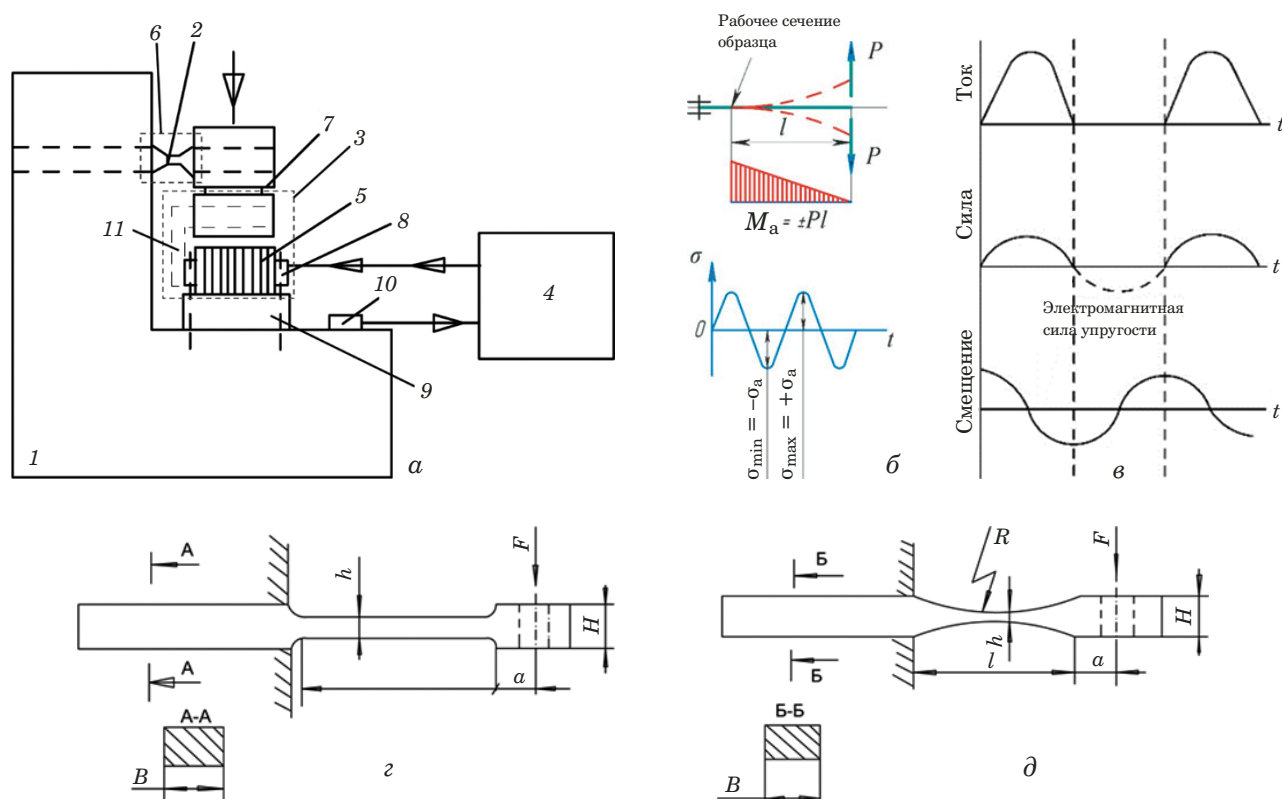


Рис. 1. Схемы: *a* — установки для испытаний на частотную стабильность (1 — станина; 2 — образец; 3 — электромагнитный возбудитель; 4 — блок питания и автоматика; 5 — катушка электромагнитного возбудителя; 6 — средство измерения параметров колебательного процесса; 7 — ферромагнитный ярлык электромагнитного возбудителя; 8 — статор электромагнитного возбудителя; 9 — виброизоляторы; 10 — датчик виброускорения; 11 — П-образный ленточный сердечник); *b* — нагрузки при консольном циклическом поперечном изгибе плоского образца; *в* — согласования импульсов тока, электромагнитной силы и силы упругости с перемещением консоли исследуемого образца в этой установке; *г* и *д* — плоские и корсетные образцы

Fig. 1. Schemes: *a* — installations for testing for frequency stability: 1 — bed; 2 — sample; 3 — electromagnetic exciter; 4 — power supply and automation; 5 — coil of electromagnetic exciter; 6 — facility for measuring the parameters of the oscillatory process; 7 — ferromagnetic armature of electromagnetic exciter; 8 — electromagnetic stator exciter; 9 — vibration isolators; 10 — vibration acceleration sensor; 11 — U-shaped ribbon core; *b* — loads during cantilever cyclic transverse bending of a flat sample; *c* — matching current pulses, electromagnetic force and elastic force with the movement of the console of the test sample in this installation; *d* — flat samples; *e* — corset samples

туды колебаний оптическим методом; амплитуды колебаний фотоэлектрическим методом; амплитуды колебаний методом с помощью пьезоэлектрического датчика виброускорения; среднего значения тока в катушке возбудителя. Наличие в схеме установки осциллографа позволяет наблюдать за колебательным процессом.

Структурная схема системы управления установкой, показанная на рис. 2, содержит два замкнутых контура — для возбуждения автоколебаний (позиции 1 – 11) и для стабилизации амплитуды колебаний (позиции 12 – 17).

Особенности работы установки для испытаний на усталость

Установка работает следующим образом (см. рис. 2). Катушка возбудителя 1 питается пульсирующим током от тиристорного инвертора 3. Колебания образца 2 передаются пьезоэлектрическому датчику виброускорения 4, который выда-

ет электрический сигнал, зависящий от частоты и амплитуды колебаний образца 2. Сигнал датчика 4 усиливается усилителем переменного тока 5. На выходе усилителя включена частотно-зависимая РС-цепочка, выполненная в виде двойного Т-образного моста. Эта цепочка настроена на частоту 50 Гц и служит заградительным фильтром, препятствующим самовозбуждению системы от внешних помех с промышленной частотой. Сигнал затем дважды интегрируется двойным интегратором 6. К выходу интегратора подключаются измерительные приборы 17, регистрирующие смещение, и измерительный орган системы стабилизации амплитуды колебаний 12. После двухкратного интегрирования получается электрический сигнал, пропорциональный смещению образца 2. У данного сигнала с помощью фазовращателя 7 устанавливается баланс фаз, необходимый для возбуждения автоколебаний. Фазы регулируются с помощью регуляторов РГ и

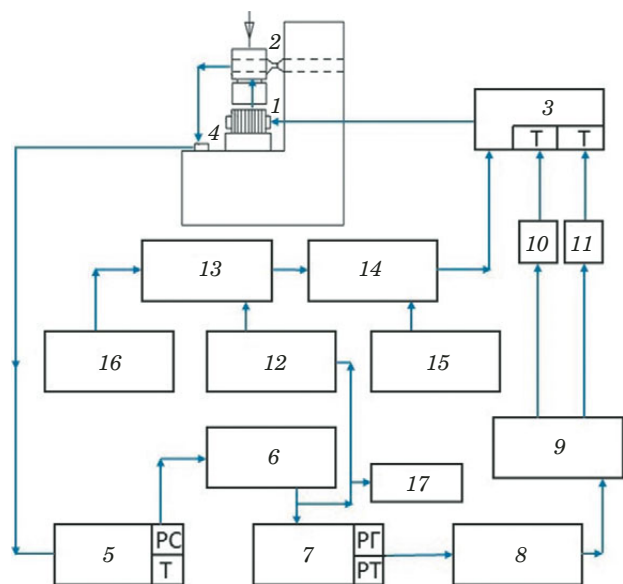


Рис. 2. Структурная схема управления электромагнитной установкой для испытания на усталость: 1 — катушка возбуждителя; 2 — образец; 3 — тиристорный инвертор; 4 — пьезоэлектрический датчик виброускорения; 5 — усилитель переменного тока; 6 — двойной интегратор; 7 — фазовращатель; 8 — ограничитель и формирователь импульсов; 9 — триггеры; 10 — формирователь импульсов управления № 1; 11 — формирователь импульсов управления № 2; 12 — измерительный орган; 13 — балансный двухкаскадный усилитель постоянного тока; 14 — регулятор тока; 15 — фильтрующий конденсатор большой емкости; 16 — задатчик амплитуды; 17 — измерительные приборы, регистрирующие смещение

Fig. 2. Block diagram of the control of an electromagnetic fatigue testing unit: 1 — exciter coil; 2 — sample; 3 — thyristor inverter; 4 — piezoelectric vibration sensor; 5 — AC amplifier; 6 — dual integrator; 7 — phase shifter; 8 — limiter and pulse shaper; 9 — triggers; 10 — pulse shaper control unit No. 1; 11 — control pulse generator No. 2; 12 — measuring body; 13 — balanced two-stage DC amplifier; 14 — current regulator; 15 — high-capacity filter capacitor; 16 — amplitude setter; 17 — measuring devices that register displacement

РТ, расположенных на задней панели: один из регуляторов предназначен для грубой (РГ), другой — для тонкой (РТ) регулировки фазы. Далее этот сигнал поступает в ограничитель и формирователь импульсов 8, который преобразует синусоидальный сигнал переменной амплитуды в униполярные импульсы постоянной амплитуды с частотой, равной частоте колебаний образца 2.

Для согласования частоты включения тиристор инвертора 3 с частотой колебания образца

2 применен делитель частоты в виде триггера 9 с отдельным запуском. С выхода триггера 9 снимаются два импульсных сигнала с частотой, в два раза меньшей, чем частота колебаний образца 2. Сигналы сдвинуты относительно друг друга на 180°. Тиристоры инвертора 3 включаются формирователями импульсов управления 10 и 11.

С измерительного органа 12 контура обратной связи по амплитуде колебаний поступает сигнал на балансный двухкаскадный усилитель постоянного тока 13 и регулятор тока 14, выполненный на составном транзисторе, задающий стабилизированное напряжение и питающий усилитель 13. Выпрямитель с фильтрующим конденсатором большой емкости 15 и регулятор тока 14 обеспечивают подачу на инвертор 3 напряжения, которое требуется для получения заданной амплитуды колебаний образца 2. Амплитуда устанавливается задатчиком 16.

Для испытаний изготавливали образцы (см. рис. 1, з, д), размеры которых показаны в таблице.

Напряжение в расчетном сечении образца определяли по амплитуде колебаний. При этом устанавливали расчетную зависимость (для статического режима) между усилием, прикладываемым к образцу, и его перемещением в точке приложения силы с последующим определением напряжением по известной силе. Полагали, что в динамическом режиме (в процессе колебаний) действующие на образец силы (внешняя, инерции, упругости) создадут такое же максимальное напряжение и такое же максимальное перемещение (амплитуду колебаний), как и статическая сила, равная по величине результирующей динамической.

При расчете использовали приближенное дифференциальное уравнение изогнутой оси балки переменного сечения

$$EJ(x) \frac{d^2 y}{dx^2} = M(x), \quad (1)$$

где $J(x)$ — момент инерции сечения; E — модуль Юнга; $M(x)$ — изгибающий момент; y — координата в направлении действия силы; x — координата в направлении оси балки.

Размеры образцов для испытания на усталость

Dimensions of samples for fatigue test

Образец	a	b	l	h	H	R
Плоский (см. рис. 1, з)	10	22	43	5	13	—
Корсетный 1 (см. рис. 1, д)	9	20	56	5	13	100
Корсетный 2 (см. рис. 1, д)	24	20	56	5	13	100

Определение соотношения между напряжением и амплитудой колебаний для плоских образцов

Начало координат располагается в месте заделки образца. На расстоянии x от места заделки момент

$$M = F(l + a - x). \quad (2)$$

Уравнение для перемещения части образца высотой h имеет следующий вид:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{F(l + a - x)}{EJ_1},$$

где $J_1 = bh^3/12$. Начальные условия при $x = 0$: $y_1 = 0$; $dy_1/dx = 0$. Запишем решение с учетом начальных условий:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dx} = \frac{F}{EJ_1} x(l + a - 0,5x); \\ y_1 = \frac{F}{EJ_1} \frac{x^2}{2} \left(l + a - \frac{x}{3} \right). \end{cases} \quad (3)$$

Уравнение для перемещения части образца высотой H представим как

$$\frac{d^2 y_2}{dx^2} = \frac{F(l + a - x)}{EJ_2},$$

где $J_2 = bH^3/12$. Решение уравнения:

$$\begin{cases} \frac{dy_2}{dx} = \frac{F}{EJ_2} \left(l + a - \frac{x}{2} \right) x + C_1; \\ Y_2 = \frac{F}{EJ_2} \left(l + a - \frac{x}{3} \right) \frac{x^3}{2} + C_1 X + C_2. \end{cases} \quad (4)$$

Начальные условия при $x = l$:

$$dy_1/dx = dy_2/dx, \quad y_1 = y_2.$$

Подставив значения $x = l$ в (3) и (4) и решив полученные уравнения, находим

$$C_1 = \frac{F}{E} l \left(\frac{l}{2} + a \right) \left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2} \right),$$

$$C_2 = -\frac{F}{E} \frac{l^2}{2} \left(\frac{l}{3} + a \right) \left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2} \right).$$

Значения постоянных C_1 и C_2 и уравнение для Y_2 из (4) позволяют найти максимальное смещение в точке приложения силы при $x = l + a$:

$$A_m = \frac{F}{EJ_2} \frac{(l + a)^3}{3} + \frac{F}{E} l(l + a) \left(\frac{l}{a} + a \right) \times$$

$$\times \left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2} \right) - \frac{F}{E} \frac{l^2}{2} \left(\frac{l}{3} + a \right) \left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_2} \right).$$

При принятых размерах h и H имеет место неравенство $J_2 \gg J_1$ ($J_1 = 208,3 \text{ мм}^4$; $J_2 = 3662 \text{ мм}^4$). Учитывая это неравенство и пренебрегая собственным изгибом утолщенной части высотой H , получим более простое выражение

$$A_m = \frac{Fl}{EJ_1} \left(a^2 + la + \frac{l^2}{3} \right). \quad (5)$$

Напряжение в расчетном сечении (у места заделки)

$$\sigma = \frac{F(l + a)}{W}.$$

Определив F из (5), с учетом $J_1/W = h/2$, получим окончательное выражение для напряжения:

$$\sigma = \frac{1,5h(l + a)}{l(3a^2 + 3la + e^2)} EA_m. \quad (6)$$

Для размеров плоского образца, указанных в таблице, $\sigma = 26,9 \cdot 10^{-5} \cdot EA_m$. При среднем значении модуля Юнга $E = 2 \cdot 10^5 \text{ МПа}$ получим напряжение (в МПа) $\sigma = 53,8A_m$, где амплитуда — в мм.

Определение соотношения между напряжением и амплитудой колебаний для корсетных образцов

Рассмотрим отдельно перемещения закругленной и утолщенной частей.

Для определения перемещения закругленной части расположим начало координат в центре этой части образца, на расстоянии $l/2$ от места заделки. В этом случае высота сечения, расположенного на расстоянии x от начала координат,

$$h(x) = h + (R - \sqrt{R^2 - x^2}). \quad (7)$$

Момент на расстоянии x составит

$$M(x) = F \left(\frac{l}{2} + a - x \right).$$

Уравнение для перемещения рассматриваемой части образца находим из (1) путем подстановки в него $J_1 = bh^3(x)/12$. В свою очередь $h(x)$ получим из (7).

В результате запишем уравнение для перемещения закругленной части:

$$\frac{d^2 y_1}{dx^2} = \frac{1,5F}{bE} \frac{0,5l + a - x}{(0,5h + R - \sqrt{R^2 - x^2})^3}. \quad (8)$$

Значение x лежит в пределах $-l/2 \leq x \leq l_2$. Решение дифференциального уравнения (8) с помощью ЭВМ позволяет при $x = 0,5l$ найти перемещение y_{1m} и угол $\theta_{1m} = dy_1/dx$.

Для определения перемещения утолщенной части расположим начало координат на расстоянии l от места заделки образца.

Уравнение для перемещения этой части образца:

$$\frac{d^2 y_2}{dx^2} = \frac{F(a-x)}{EJ_2},$$

где $J_2 = bH^3/12$.

Решение уравнения:

$$\begin{cases} \frac{dy_2}{dx} = \frac{F}{EJ_2} x \left(a - \frac{x}{2} \right) + C_1, \\ y_2 = \frac{F}{EJ_2} \frac{x^2}{2} \left(a - \frac{x}{3} \right) + C_1 x + C_2, \end{cases} \quad (9)$$

где $0 \leq x \leq a$. Начальные условия при $x = 0$: $dy_2/dx = \theta_{1m}$, $y_2 = y_{1m}$. Отсюда $C_1 = \theta_{1m}$, $C_2 = y_{1m}$.

Подставив $x = a$ в (9), находим значение y_2 в точке приложения силы, которое соответствует амплитуде колебаний

$$A_m = \frac{F}{EJ_2} \frac{a^3}{2} + \theta_{1m} a + y_{1m}.$$

Ввиду большой величины J_2 первый член этого выражения в тысячи раз меньше двух других и им можно пренебречь.

Обозначим θ'_{1m} и y'_{1m} значения соответствующих величин, которые определяются из уравнения (9) при $1,5F/bE = 1$. Тогда

$$\theta_{1m} = \frac{1,5F}{bE} \theta'_{1m}; \quad y_{1m} = y'_{1m} \frac{1,5F}{bE}.$$

В результате амплитуда колебаний составит

$$A_m = \frac{1,5F}{bE} (a\theta'_{1m} + y'_{1m}). \quad (10)$$

Получим напряжение в расчетном сечении, в середине закругленной части:

$$\sigma = F(0,5l + a)/W.$$

Определив F из (10), с учетом $W = bh^2/6$ окончательно запишем

$$\sigma = \frac{2(l+2a)}{h^2(a\theta'_{1m} + y'_{1m})} EA_m. \quad (11)$$

Задача решена численным методом с помощью ЭВМ. В результате расчета для корсетных образцов (см. рис. 1, ∂) с размерами, указанными в таблице, получено:

образец 1 — $\theta'_{1m} = 59,84$; $y'_{1m} = 1853,2$;

образец 2 — $\theta'_{1m} = 84,1$; $y'_{1m} = 2532,4$.

Из (11) находим:

образец 1 — $\sigma = 24,75 \cdot 10^{-3} \cdot EA_m$, МПа;

образец 2 — $\sigma = 18,3 \cdot 10^{-3} \cdot EA_m$, МПа.

При среднем значении модуля Юнга $E = 2 \cdot 10^5$ МПа напряжения (в МПа):

$\sigma = 49,4A_m$ — для образца 1;

$\sigma = 36,6A_m$ — для образца 2,

где A_m выражена в мм.

Оценка погрешности определения напряжения в расчетном сечении

Зная погрешности прямого измерения амплитуды колебаний модуля Юнга и геометрических размеров образца, можно рассчитать погрешность косвенного измерения величины σ из формулы (6):

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \delta_A + \delta_E + \delta_e, \quad (12)$$

где $\delta_E = \Delta E/E$ — относительная погрешность определения модуля Юнга; $\delta_A = \Delta A/A$ — относительная погрешность определения амплитуды;

$$\begin{aligned} \delta_e = \frac{\Delta h}{h} &+ \left[\frac{1}{a+l} + \frac{1}{l} + \frac{2l+3a}{3(a^2+ab+l^2/3)} \right] \Delta l + \\ &+ \left(\frac{1}{a+l} + \frac{2a+l}{a^2+al+l^2/3} \right) \Delta a - \end{aligned} \quad (13)$$

относительная погрешность определения линейных размеров образца.

Относительная погрешность определения амплитуды колебаний рассчитана ранее $\delta_A = 0,01$ (1 %).

Относительную погрешность определения линейных размеров образца найдем по формуле (13):

$$\delta_e = 0,0123 (\approx 1,23 \%). \quad (14)$$

В определении модуля Юнга существует некоторая неопределенность. Литературные данные указывают, что величина E для высокоупругих сталей может находиться в пределах от $1,9 \cdot 10^5$ до $2,1 \cdot 10^5$ МПа. Очевидно, в нашем случае за погрешность в определении модуля

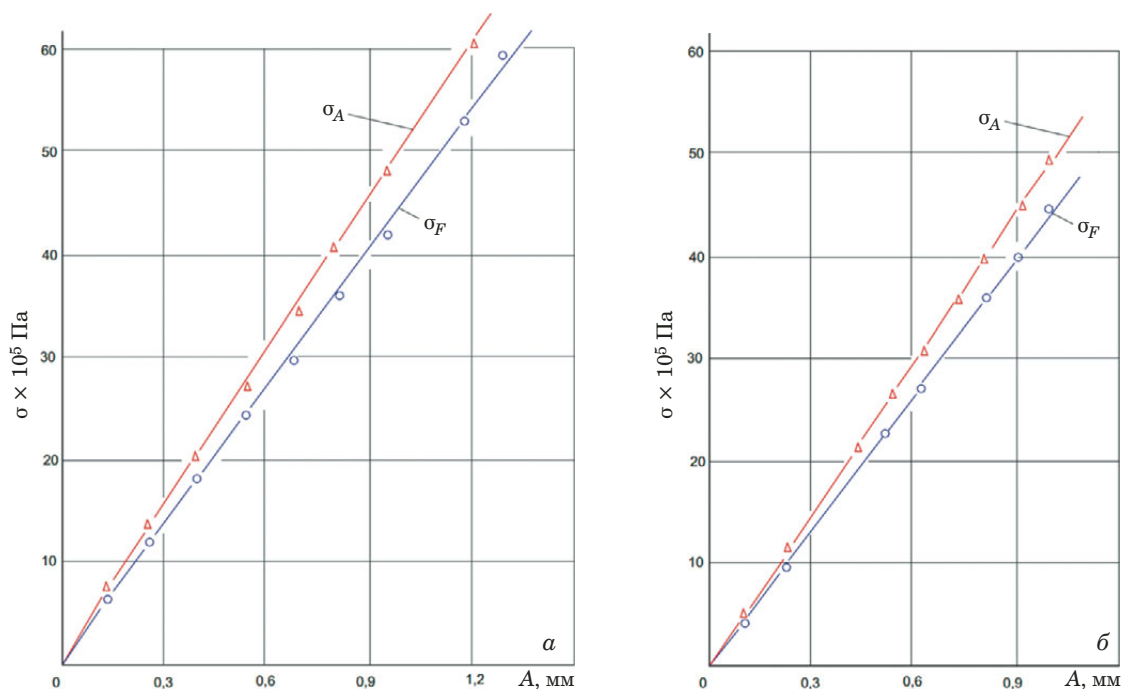


Рис. 3. Напряжение в заданном сечении образца при статической тарировке: *a* — плоский образец; *b* — корсетный образец

Fig. 3. The voltage in a given cross-section of the sample during static calibration: *a* — flat sample; *b* — corset sample

Юнга необходимо взять $\Delta E = \pm 10^4$ МПа. Тогда получим

$$\delta_E = 0,05 \text{ (5 \%)} \tag{15}$$

Суммарная погрешность определения напряжения в расчетном сечении составит

$$\Delta\sigma/\sigma = 0,0723 \text{ (7,23 \%)} \tag{16}$$

Для определения напряжения в образце в качестве контрольного использовали метод статической тарировки, который основан на статическом нагружении образца силой F , измеряемой образцовым динамометром. Напряжение в образце рассчитывали по известной силе с использованием формулы

$$\sigma = \frac{6F(l+a)}{bh^2} \tag{17}$$

Одновременно с показаниями образцового динамометра снимали данные измерителя линейных перемещений, измеряющего деформацию при нагружении.

Результаты тарировочных испытаний позволили построить графики зависимости величин σ_F и σ_A от амплитуды деформации, представленные на рис. 3. Получены следующие значения напря-

жений для плоского и корсетного образцов соответственно:

$$\begin{cases} \sigma_A = 501A_m \cdot 10^{-6} \text{ (Па)}, \\ \sigma_F = \frac{6(l+a)}{bh^2} \cdot F = 0,596 \cdot 10^{-6} \cdot F \text{ (Па)}; \\ \sigma_A = 485A_m \cdot 10^{-6} \text{ (Па)}, \\ \sigma_F = \frac{6(l/2+a)}{bh^2} \cdot F = 0,444 \cdot 10^{-6} \cdot F \text{ (Па)} \end{cases} \tag{18}$$

Видно, что напряжения в образцах, определенные по амплитуде деформации и по силе, измеренной образцовым динамометром, отличаются не более чем на 10 %.

Чтобы оценить этот результат, рассчитаем погрешность определения напряжения в образце по формуле (17). Она складывается из погрешности определения силы $\delta_F = \Delta F/F$ и погрешности определения линейных размеров образца $\delta_e = \frac{\Delta l + \Delta a}{l+a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{z\Delta h}{h}$:

$$\Delta\sigma/\sigma = \delta_F + \delta_e \tag{19}$$

При измерении размеров образца микрометром $\Delta a = \Delta l = \Delta b = \Delta h = 0,01$ мм и $\delta_e = 0,00075 = 0,075$ % — величина достаточно малая. Основную погрешность вносит процесс измерения силы образцовым динамометром. Ее величина составляет ~1 % и полностью определяет погрешность тарировки.

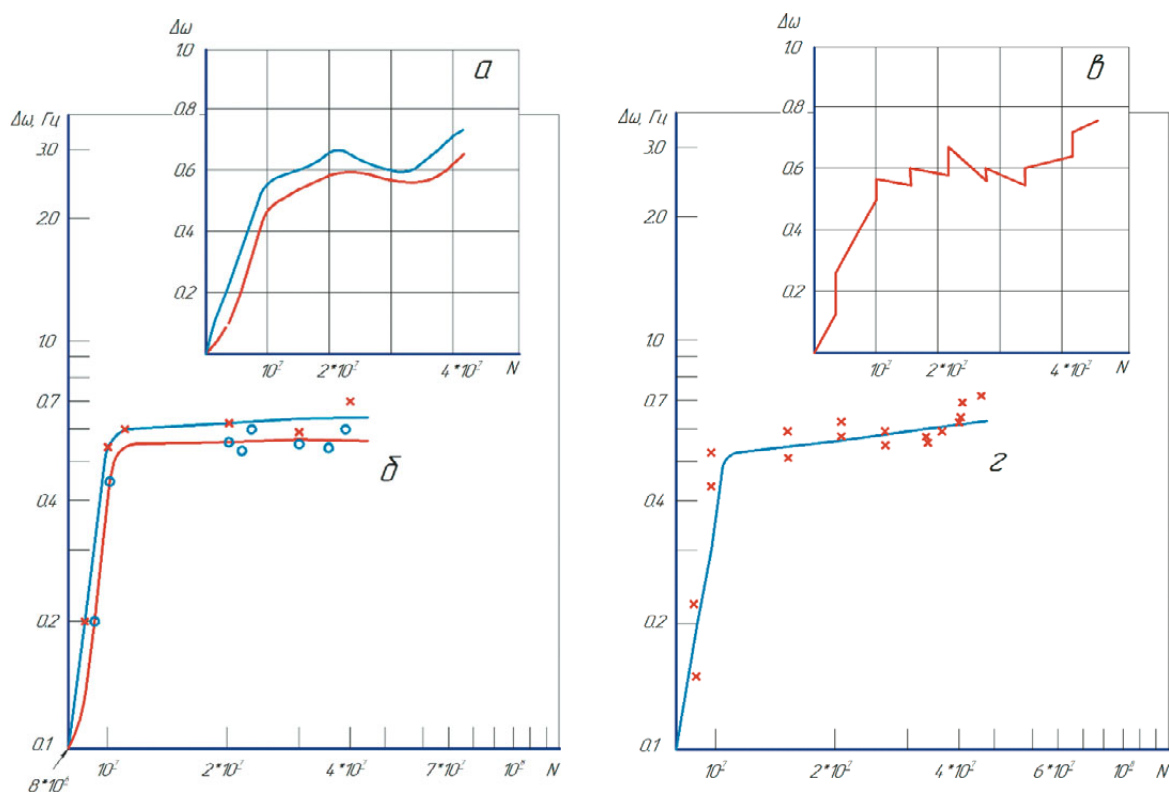


Рис. 4. Графическое изображение частотных характеристик стали 03N18KM5T-Эл: *a* — изменения частоты колебаний образца; *b*, *d* — зависимости $\Delta\omega = f(N)$ в истинных координатах; *c* — отклонение частоты колебаний образца в зависимости от количества циклов нагружения; режим термической обработки — закалка + старение при 550 °С; начальная частота $\omega = 198,72$ Гц; нагрузка $\sigma = 670$ МПа

Fig. 4. Graphic representation of the frequency characteristics of steel 03N18KM5T-El: *a* — changes in the oscillation frequency of the sample; *b*, *d* — dependences $\Delta\omega = f(N)$ in true coordinates; *c* — deviation of the oscillation frequency of the sample depending on the number of loading cycles. Heat treatment mode: Quenching + Aging at 550°C, initial frequency $\omega = 198.72$ Hz, load $\sigma = 670$ MPa

Из рис. 3 видно, что для обоих типов образцов напряжение, рассчитанное по амплитуде деформации (σ_A) на 8 – 10 % выше, чем напряжение, определенное по силе (σ_F). Такое расхождение можно объяснить рядом факторов: погрешностью в определении модуля Юнга, допущениями, сделанными при выводе расчетных формул для σ_A и неучтенными при тарировке систематическими погрешностями.

Результаты испытаний и их обсуждение

Применение представленного метода покажем на примере исследования частотной стабильности плоского образца (см. рис. 1, 2) из стали 03N18K9M5T-ЭЛ. Наибольший интерес представляет стабильность частоты при нагрузках, близких к пределу усталости. Поэтому рассмотрим частотные характеристики для образца, который работал с нагрузкой 670 МПа при частоте около 200 Гц. Изменение частоты от начальной в сторону увеличения принято за положительное, в сторону уменьшения — за отрицательное. За контрольное число наработки принято 50 млн циклов нагружения. Максимальное изменение

частоты составило 0,75 Гц, что в сравнении с образцами с другими видами ТО показало наилучший результат — самую высокую частотную стабильность. При этом установлено, что наиболее интенсивно частота изменялась при первых 10 млн циклов нагружения — на 0,54 Гц. За последующие 35 млн циклов отклонение частоты ($\Delta\omega$) составило 0,21 Гц. При непрерывной работе в течение дня образец набирал примерно 10 млн циклов. Частота изменяется при остановке на ночь: утром (после 10-часовой паузы) частота больше, чем накануне вечером при остановке испытаний.

На частотных характеристиках (рис. 4) показаны две огибающие кривые: верхняя соответствует частоте в момент включения, а нижняя — частоте в момент отключения после дневной работы. Следовательно, верхняя кривая показывает изменение начальной частоты (частоты включения), а нижняя — изменение конечной частоты (частоты отключения). Суточные изменения частоты при наработке циклов лежат в области, ограниченной этими двумя кривыми.

На другой частотной характеристике (рис. 4, в) приведена одна ломаная линия. Вертикальные скачки соответствуют изменению частоты после ночного перерыва испытаний. Наклонные линии показывают ход суточного изменения частоты по мере увеличения числа циклов работы.

Зависимости $\Delta\omega = f(N)$, построенные в истинных координатах, имеют вид двух прямых с изломом в районе долговечности около 10^7 циклов (рис. 4, б). До 10^7 циклов прямая имеет крутой наклон, что говорит об области интенсивного упрочнения, после излома — небольшой наклон, который свидетельствует об умеренном упрочнении материала, т.е. сталь набирает циклы долговечности, не разрушаясь, прямая выходит на характерный участок «стабилизации». Частота нарастает медленно, материал работает стабильно, упрочнение-разупрочнение менее интенсивное.

При напряжениях, приближающихся к пределу усталости, испытания по времени были длительными и установка отключилась на ночь. Установлено, что прирост частоты после отдыха носит случайный характер и не зависит от числа циклов наработки. В течение следующего дня работы образца частота может уменьшаться, но полученный прирост полностью не исчезает.

Проведены непрерывные испытания в течение всего времени наработки. Выявлено, что перерывы в циклических испытаниях приводят к скачкообразному приросту частоты, а при непрерывных испытаниях таких скачков нет. При этом сравнительный анализ результатов циклических и непрерывных испытаний показал, что общее отклонение частоты за весь цикл наработки в обоих случаях примерно одинаковое.

Заключение

Рассмотрены оригинальная электромагнитная установка для испытаний на усталость, особенности ее работы, структурная схема системы ее управления и конструктивные особенности. В установке реализована работа на основе собственной частоты колебаний испытуемого образца, вследствие чего осуществлен режим, когда частота циклического нагружения всегда равна собственной частоте колебаний образца, при этом изгиб образца производится электромагнитной силой, а разгиб происходит под действием сил упругости материала — таким образом обеспечивается циклическое нагружение.

Предложены методика и алгоритмы расчета напряжений образцов различной геометрической формы для оценки изменения амплитудно-частотных характеристик в процессе циклического нагружения по схеме поперечного консольного изгиба плоских образцов в режиме «мягкого» на-

гружения с синусоидальной формой приложения нагрузки.

На примере испытания образцов мартенситно-старееющей стали показаны частотные характеристики, получаемые при реализации предложенной методики, и их изменения в процессе циклического нагружения в окрестности предела выносливости материала.

Финансирование работы

Дополнительного финансирования на проведение данного исследования получено не было.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Школьник Л. М. Методика усталостных испытаний: Справочник. — М.: Металлургия, 1978. — 304 с.
2. Suresh S. Fatigue of metals. — Cambridge University Press, 2006. — 701 p.
3. Gromov V. E., Ivanov Yu. F., Vorobiev S. V., Kononov S. V. Fatigue of steels modified by high intensity electron beams. — Cambridge, 2015. — 272 p.
4. Терентьев В. Ф., Кораблева С. А. Усталость металлов. — М.: Наука, 2015. — 479 с.
5. Gadolina I. V., Makhutov N. A., Erpalov A. V. Varied approaches to loading assessment in fatigue studies / International Journal of Fatigue. 2021. Vol. 144. P. 106035. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.106035
6. Mughrabi H., Christ H.-J. Cyclic deformation and fatigue of selected ferritic and austenitic steels; specific aspects / ISIJ International. 1997. Vol. 37. N 12. P. 1154 – 1169.
7. Гаденин М. М. Расчетно-экспериментальная оценка роли соотношения частот в измерении долговечности при двухчастотных режимах деформирования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-1. С. 64 – 71. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-1-64-71
8. Troshchenko V. T., Khamaza L. A., Pokrovsky V. V., et al. Cyclic Deformation and Fatigue of Metals. — Amsterdam: Elsevier, 1993. — 500 p.
9. Мыльников В. В., Шетулов Д. И., Кондрашкин О. Б. и др. Изменение показателей сопротивления усталости конструкционных сталей при различных спектрах нагружения / Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 10. С. 796 – 802. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-10-796-802
10. Schijve J. Fatigue of Structures and Materials in the 20th Century and the State of the Art / International Journal of Fatigue. 2003. Vol. 25. P. 679 – 702.
11. Головин С. А., Тихонова И. В. Температурная зависимость внутреннего трения и свойства деформированных малоуглеродистых сплавов железа / Деформация и разрушение материалов. 2013. № 7. С. 16 – 21.
12. McClafflin D., Fatemi A. Torsional deformation and fatigue of hardened steel including mean stress and stress gradient effects / Int. J. Fatigue. 2004. Vol. 26. N 7. P. 773 – 784.
13. Kardashev B. K., Sapozhnikov K. V., Betekhtin V. I., et al. Internal friction, young's modulus, and electrical resistivity of submicrocrystalline titanium / Physics of the Solid State. 2017. Vol. 59. N 12. P. 2381 – 2386.
14. Столяров В. В. Неупругость ультрамелкозернистых металлов / Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2010. № 11. С. 51 – 54.

15. **Blanter M. S., Golovin I. S., Neuhäuser H., Sinning H. R.** Internal friction in metallic materials / Springer Series in Materials Science. 2007. Vol. 90. P. 1 – 535.
16. **Romaniv O. N., Laz'ko L. P., Krysv'kiv A. S.** Relationship of internal friction to the fatigue life of patented steel wire / *J. Mater. Science*. 1984. Vol. 19. P. 522 – 527. DOI: 10.1007/BF00722120
17. Пат. 2781466 Российская Федерация, МПК G01N 3/38 (2006.01). Установка для испытаний на усталость / Мыльников В. В., Шетулов Д. И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет» (НИГАСУ). — № 2021127107; заявл. 14.09.2021; опубл. 12.10.2022. Бюл. № 29.
18. **Демидов А. С., Кашелкин В. В.** Определение поврежденности и напряженного состояния балочных образцов по изменению собственной частоты и амплитуды колебаний / *Вестник Московского авиационного института*. 2009. Т. 16. № 3. С. 62 – 64.
- two-frequency deformation modes / *Industr. Lab. Mater. Diag.* 2019. Vol. 85. N. 1-I. P. 64 – 71 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-64-71
8. **Troshchenko V. T., Khamaza L. A., Pokrovsky V. V., et al.** Cyclic Deformation and Fatigue of Metals. — Amsterdam: Elsevier, 1993. — 500 p.
9. **Mylnikov V. V., Kondrashkin O. B., Shetulov D. I., et al.** Fatigue resistance changes of structural steels at different load spectra / *Steel in Translation*. 2019. Vol. 49. N 10. P. 678 – 682. DOI: 10.3103/S0967091219100097
10. **Schijve J.** Fatigue of Structures and Materials in the 20th Century and the State of the Art / *International Journal of Fatigue*. 2003. Vol. 25. P. 679 – 702.
11. **Golovin S. A., Tikhonova I. V.** Temperature dependence of internal friction and properties of deformed low-carbon iron alloys / *Deform. Razrush. Mater.* 2013. N 7. P. 16 – 21 [in Russian].
12. **McClafflin D., Fatemi A.** Torsional deformation and fatigue of hardened steel including mean stress and stress gradient effects / *Int. J. Fatigue*. 2004. Vol. 26. N 7. P. 773 – 784.
13. **Kardashev B. K., Sapozhnikov K. V., Betekhtin V. I., et al.** Internal friction, young's modulus, and electrical resistivity of submicrocrystalline titanium / *Physics of the Solid State*. 2017. Vol. 59. N 12. P. 2381 – 2386.
14. **Stolyarov V. V.** Inelasticity of ultrafine-grained metals / *Izv. Vuzov. Cher. Met.* 2010. N 11. P. 51 – 54 [in Russian].
15. **Blanter M. S., Golovin I. S., Neuhäuser H., Sinning H. R.** Internal friction in metallic materials / Springer Series in Materials Science. 2007. Vol. 90. P. 1 – 535.
16. **Romaniv O. N., Laz'ko L. P., Krysv'kiv A. S.** Relationship of internal friction to the fatigue life of patented steel wire / *J. Mater. Science*. 1984. Vol. 19. P. 522 – 527. DOI: 10.1007/BF00722120
17. RF Pat. 2781466, G01N 3/38. Fatigue Testing Facility / Mylnikov V. V., Shetulov D. I. Publ. 12.10.22. Byull. N 29 [in Russian].
18. **Demidov A. S., Kashelkin V. V.** Determination of damage and stress state of beam samples by changing the natural frequency and amplitude of vibrations / *Vestn. Mosk. Aviats. Inst.* 2009. Vol. 16. N 3. P. 62 – 64 [in Russian].

REFERENCES

1. **Shkol'nik L. M.** Fatigue testing methodology. Guide. — Moscow: Metallurgiya, 1978. — 304 p. [in Russian].
2. **Suresh S.** Fatigue of metals. — Cambridge University Press, 2006. — 701 p.
3. **Gromov V. E., Ivanov Yu. F., Vorobiev S. V., Konovaiolov S. V.** Fatigue of steels modified by high intensity electron beams. — Cambridge, 2015. — 272 p.
4. **Terent'ev V. F., Korableva S. A.** Fatigue of metals. — Moscow: Nauka, 2015. — 479 p. [in Russian].
5. **Gadolina I. V., Makhutov N. A., Erpalov A. V.** Varied approaches to loading assessment in fatigue studies / *International Journal of Fatigue*. 2021. Vol. 144. P. 106035. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2020.106035
6. **Mughrabi H., Christ H.-J.** Cyclic deformation and fatigue of selected ferritic and austenitic steels; specific aspects / *ISIJ International*. 1997. Vol. 37. N 12. P. 1154 – 1169.
7. **Gadenin M. M.** Computational and experimental evaluation of the role of the frequency ratio in measuring durability in

